

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ALEX VINICIUS LOPES MACHADO

SIMULAÇÃO NUMÉRICA DO ESCOAMENTO DE SOLUÇÃO SALINA COM CO_2
DISSOLVIDO EM ROCHAS CARBONÁTICAS

CURITIBA

2015

ALEX VINICIUS LOPES MACHADO

SIMULAÇÃO NUMÉRICA DO ESCOAMENTO DE SOLUÇÃO SALINA COM CO₂
DISSOLVIDO EM ROCHAS CARBONÁTICAS

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando de Lima Luz Junior

Co-orientadora: Profa. Dra. Elaine Vosniak Takeshita

CURITIBA
2015

Machado, Alex Vinicius Lopes

Simulação numérica do escoamento de solução salina com CO₂ dissolvido em rochas carbonáticas / Alex Vinicius Lopes Machado. – Curitiba, 2015.

106 f. : il.; tabs.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Orientador: Luiz Fernando de Lima Luz Junior

Coorientadora: Eliane Vosniak Takeshita

Bibliografia: p. 98-106

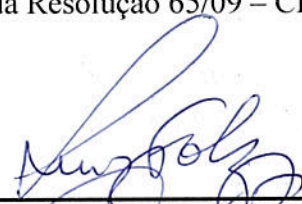
1. Rochas carbonáticas. 2. Dióxido de carbono. 3. Transporte reativo. I. Luz Junior, Luiz Fernando de Lima. II. Takeshita, Eliane Vosniak. III. Título.

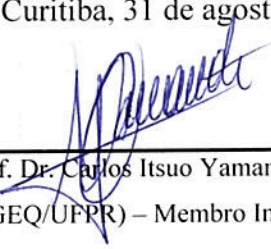
CDD 552.03

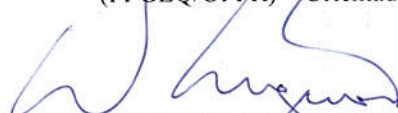
ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

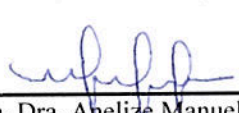
Aos trinta e um dias do mês de agosto de 2015, no Auditório Superior do Prédio da Engenharia Química no Centro Politécnico – UFPR foi instalada pelo Dr. Marcelo Kaminski Lenzi, coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, a Banca Examinadora para a octogésima defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo à determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, foi constituída pelos doutores: Prof. Luiz Fernando de Lima Luz Junior (PPGEQ/UFPR), Prof. Carlos Itsuo Yamamoto (PPGEQ/UFPR), Profa. Anelize Manuela Bahniuk Rumbelsperger (DGEO/UFPR), Eng. Waldir Pedro Martignoni (PETROBRAS/SIX), Prof. Rigorberto Eleazar Melgarejo Morales (PPGEM/UTFPR). Às 14h00min, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **Alex Vinícius Lopes Machado** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “*Simulação Numérica do Escoamento de Solução salina com CO₂ Dissolvido em Rochas Carbonáticas*”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68º e 69º da Resolução 65/09 – CEPE/UFPR de 30.10.2009).

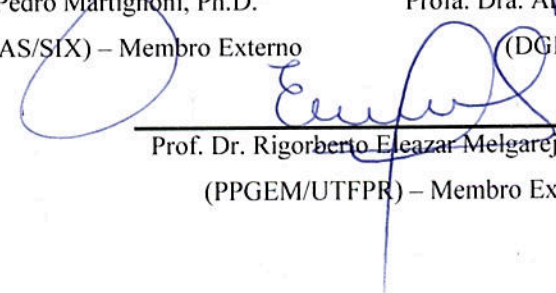
Curitiba, 31 de agosto de 2015.


Prof. Dr. Luiz Fernando de Lima Luz Junior
(PPGEQ/UFPR) – Orientador


Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto
(PPGEQ/UFPR) – Membro Interno


Waldir Pedro Martignoni, Ph.D.
(PETROBRAS/SIX) – Membro Externo


Profa. Dra. Anelize Manuela Bahniuk Rumbelsperger
(DGEO/UFPR) – Membro Externo


Prof. Dr. Rigorberto Eleazar Melgarejo Morales
(PPGEM/UTFPR) – Membro Externo

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Ana e Pedro, por fornecerem todo apoio durante a minha vida.

Ao meu orientador, professor Luiz Fernando de Lima Luz Junior, pela amizade, pela confiança depositada, por me dar liberdade para condução deste trabalho sem deixar de dar atenção quando preciso, e suas palavras sempre otimistas.

Ao professor Carlos Itsuo Yamamoto, pelos conselhos, orientações, e principalmente, por acreditar neste trabalho, e não medir esforços para que se tivesse a infraestrutura necessária para realização das atividades.

A professora Elaine Vosniak Takeshita, por ser minha orientadora no início, pelas sugestões e pelas conversas.

A professora Anelize Bahniuk Rumbelsperger, pelas contribuições na parte geológica, por sempre estar disposta a ajudar, e pelo incentivo.

Aos professores Henry Meier e Dirceu Noriler, e aos pesquisadores Diego Venturi e Marcelo Muniz, do Laboratório de Fluidodinâmica Computacional da Universidade Regional de Blumenau, pela grande ajuda no início, com o treinamento para a realização das simulações e desenvolvimento dos códigos computacionais.

A Elisa Carneiro, Renato Alves Júnior e Rúbia Carla Barato Plochanski, do Laboratório de Combustíveis Automotivos (LACAUT), pelo apoio sempre e pela amizade desenvolvida durante todo tempo do mestrado.

A todo pessoal do Laboratório de Combustíveis Automotivos (LACAUT), pelo tempo que convivi com vocês, os almoços, pela amizade, pelas risadas.

Agradeço também o apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP –, da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – e do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação – MCTI por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCTI.

Por fim, agradeço a todos que de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

É precisamente na fronteira do conhecimento que a imaginação tem seu papel mais importante; o que ontem foi apenas um sonho, amanhã poderá se tornar realidade.

Marcelo Gleiser

RESUMO

A injeção de dióxido de carbono em reservatórios carbonáticos pode contribuir para uma recuperação adicional de petróleo, em processos de injeção alternada de água e gás, e contribuir para mitigação do aquecimento global, através da tecnologia de armazenamento geológico de dióxido de carbono por longos períodos. No entanto, estas tecnologias envolvem fenômenos de microescala que não são completamente descritos em simuladores de reservatório, como as alterações de porosidade e permeabilidade devido ao transporte reativo. Este trabalho apresenta uma metodologia para simular computacionalmente a injeção de dióxido de carbono dissolvido em água salgada em amostras de rocha carbonáticas, compostas por calcita. As simulações foram conduzidas no Ansys Fluent®, um software de fluidodinâmica computacional, onde foram implementadas sub-rotinas para descrever o transporte reativo, a variação de porosidade e permeabilidade ao longo do tempo e o perfil inicial de porosidade de rochas reais. Os testes com o modelo matemático proposto foram realizados em quatro etapas. Primeiramente, verificou-se a capacidade do modelo de descrever resultados experimentais. Para esta etapa, utilizou-se dados experimentais da literatura para simular o escoamento reativo em único poro. Estes testes demonstraram que o modelo conseguiu prever a concentração de íon cálcio na saída do poro. Na segunda etapa, foram realizados testes em plugue sobre uma amostra de rocha sintética de 10 mm de diâmetro por 33 mm de comprimento. Estes testes tinham o objetivo de avaliar o efeito da pressão de dióxido de carbono em equilíbrio com a água salgada e a vazão sobre os padrões de dissolução observados. Foram avaliadas duas pressões de equilíbrio de CO₂ com água salgada, 60 e 100 atm, e cinco velocidades médias de injeção, 1×10^{-3} , 3×10^{-4} , 3×10^{-5} , 6×10^{-6} e 8×10^{-8} m/s, totalizando 10 testes computacionais. Caminhos preferenciais, conhecidos na literatura como *wormholes*, foram observados em velocidades acima de 8×10^{-8} m/s para ambas as pressões de injeção. Os resultados obtidos demonstraram a capacidade do modelo proposto de descrever o comportamento de dissolução tridimensional, observado em testes experimentais semelhantes. Na terceira etapa, foram utilizados dados iniciais de porosidade de uma amostra de rocha carbonática proveniente da formação do Pamukkale, na Turquia, com dimensões de 7,736 x 8,001 x 5,533 mm. Este teste foi realizado para analisar a influência da heterogeneidade de amostras reais sobre comportamento de dissolução. Os resultados com a amostra real apresentaram resultados na variação de concentração de cálcio, pH e padrão de dissolução semelhantes a testes experimentais da literatura. Na última etapa, comparou-se todos os casos em termos de números adimensionais, e verificou-se uma relação destes com os padrões observados após a injeção. Conclui-se que a metodologia proposta neste trabalho pode contribuir no entendimento de processos que envolvam a injeção de CO₂ em reservatórios carbonáticos, e que juntamente com testes experimentais, podem fornecer informações para serem incorporadas em simuladores de reservatórios, em etapas futuras.

Palavras-chave: Rochas carbonáticas. Injeção de dióxido de carbono. Transporte reativo.

ABSTRACT

The injection of carbon dioxide into carbonate reservoirs can lead to an additional oil recuperation, by the water alternating gas process technology, or can contribute to global warming mitigation, by carbon capture and storage technology for extend periods of time. However, these technologies are related with microscale processes that are not completely described in reservoir simulators, such as the porosity and permeability evolution due to reactive transport. This work introduces a methodology to computationally simulate the injection of brine with dissolved carbon dioxide into carbonate rocks samples, made of calcite. The simulations are executed in the Ansys Fluent®, a computation fluid dynamics software, where subroutines were implemented to describe the reactive transport, the porosity and permeability evolution and the initial porosity distribution of real rock cores. The tests with the proposed mathematical model are conducted in four steps. First, we analyzed the model's ability to predict experimental results. For this task, the experimental data of literature to simulate a reactive flow in a single pore was used. The results showed the model was capable of predicting the calcium ion concentration at the outlet pore. In the second step, plug tests were performed with a synthetic rock sample of 10 mm of diameter and 33 mm of length. These tests were designed to analyze the influence of the carbon dioxide pressure equilibrated with brine and the flow rate on observed dissolution patterns. We tested two carbon dioxide equilibrium pressures with brine, 60 and 100 atm, and five average injection velocities, 1×10^{-3} , 3×10^{-4} , 3×10^{-5} , 6×10^{-6} e 8×10^{-8} m/s, performing ten injection tests. Preferential paths, often referred to in literature as wormholes are observed at velocities greather than 8×10^{-8} m/s, for both carbon dioxide pressures. The results demonstrated the model's ability to describe three-dimensional dissolution behavior observed in similar experimental tests. In the third step, we used initial porosity data of a carbonate rock sample from Pamukkale formation, located in Turkey, with dimensions of 7.736 x 8.001 x 5.533 mm. This test was conducted to analyse the influence of heterogeneity of real samples on the dissolution behaviour. The results with real samples showed a variation of pH, ion calcium concentration and dissolution patterns similar with literature results. In the last step, we compared all the simulation results with dimensionless numbers, and we observed a relation between this numbers and the observed patterns after the injection. We concluded that the proposed methodology in this work can contribute for the understanding of processess related to injection of carbon dioxide into carbonates reservoirs, and with experimental tests, it can provide informations to add in reservoir simulations, in the future.

Key-words: Carbonate rocks, carbon dioxide injection, reactive transport.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – DIAGRAMA DE DIFERENTES ESPÉCIES DE CARBONATOS EM FUNÇÃO DO pH. FONTE: ALBARÈDE (2012).	24
FIGURA 2 – OPÇÕES PARA O ARMAZENAMENTO DE CO ₂ EM FORMAÇÕES GEOLÓGICAS PROFUNDAS. FONTE: IPCC (2005).	26
FIGURA 3 – MAPA DO RESERVATÓRIO DA CAMADA PRÉ-SAL BRASILEIRA. FONTE: FORMIGLI FILHO, (2009).	27
FIGURA 4 – DIFERENTES PADRÕES DE DISSOLUÇÃO DURANTE A INJEÇÃO DE SOLUÇÕES DE HCl EM ROCHAS CARBONÁTICAS. FONTE: FREDD E MILLER (2000)	30
FIGURA 5 – ESQUEMA ILUSTRATIVO DE UM SISTEMA DE CCS, AS CAIXAS DE 1 A 4 REPRESENTAM OS CASOS D1,D2, D3 E P1 AVALIADOS NOS TESTES DE LUQUOT E GOUZE (2009), RESPECTIVAMENTE. FONTE: LUQUOT E GOUZE (2009).	33
FIGURA 6 – IMAGENS DE MICROTOMOGRAFIAS DE RAIOS X DO LADO DA ENTRADA DAS AMOSTRAS ANTES E DEPOIS DA INJEÇÃO DE ÁGUA SALGADAS ENRIQUECIDAS COM CO ₂ PARA OS CASOS D1 – 100 bar, D2 – 60 bar E D3 – 25 bar. A PARTE PRETA REPRESENTA OS POROS E BRANCA O SÓLIDO. FONTE: LUQUOT e GOUZE (2009)	33
FIGURA 7 – ESQUEMA DO SISTEMA EXPERIMENTAL PARA INJEÇÃO CONTÍNUA DE ÁGUA SALGADA / CO ₂ . Δ - DIFERENCIAL , PT - TRANSDUTOR DE PRESSÃO, TC, TERMOPARES. FONTE: SMITH <i>et al.</i> , 2013.	35
FIGURA 8 – IMAGENS DE MICROTOMOGRAFIA DE RAIOS X PARA AS AMOSTRAS DE ROCHA CÁLCARIO COM INJEÇÃO DE CO ₂ DE 5, 10, 20 E 30 bar. AS IMAGENS APÓS A REAÇÃO FORAM FILTRADAS PARA DEMONSTRAR SOMENTE A POROSIDADE FORMADA PELA DISSOLUÇÃO. FONTE: SMITH <i>et al.</i> , 2013.	37
FIGURA 9 – IMAGENS DE MICROTOMOGRAFIA DE RAIOS X PARA AS AMOSTRAS DE ROCHA CÁLCARIO DOLOMÍTICO COM INJEÇÃO DE CO ₂ DE 5, 10, 20 E 30 bar. A POROSIDADE ANTES E DEPOIS DA REAÇÃO FOI APRESENTADA NA MESMA IMAGEM. FONTE: SMITH <i>et al.</i> , 2013.	37
FIGURA 10 – REPRESENTAÇÃO DE UM MODELO DE REDE POROS, AS ESFERAS REPRESENTAM OS POROS E OS TUBOS AS GARGANTAS OU LIGAÇÕES. FONTE: BLUNT (2014).	39
FIGURA 11 – DIFERENTES TAMANHOS DE ESCALAS UTILIZADAS NA MODELAGEM DE DISSOLUÇÃO DE ROCHAS CARBONÁTICAS. FONTE: PANGA <i>et al.</i> , 2005.	40

FIGURA 12 – ALGORÍTIMO DE SOLUÇÃO NÚMÉRICA PARA RESOLUÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO DE TRANSPORTE REATIVO PROPOSTO. EM AZUL OS CÓDIGOS IMPLEMENTADOS PELO USUÁRIO. FONTE : O AUTOR.	65
FIGURA 13 – ESQUEMA DO APARATO EXPERIMENTAL UTILIZADOS NOS TESTES DE LI <i>et al.</i> (2008). FONTE: LI <i>et al.</i> (2008).	67
FIGURA 14 – MALHA UTILIZADA NAS SIMULAÇÕES DE ESCOAMENTO REATIVO EM UM ÚNICO PORO. FONTE: LI <i>et al.</i> (2008).	68
FIGURA 15 – COMPARAÇÕES ENTRE OS RESULTADOS OBTIDOS COM O MODELO PROPOSTO NESTE TRABALHO E OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DE SIMULAÇÃO DE LI <i>et al.</i> (2008) PARA O TRANSPORTE REATIVO EM UM ÚNICO PORO. FONTE: O AUTOR.	69
FIGURA 16 – MALHA HEXAÉDRICA UTILIZADA NAS SIMULAÇÕES NO PLUGUE. FONTE: O AUTOR.	71
FIGURA 17 – DISTRIBUIÇÃO DE POROSIDADE INICIAL DO PLUG PARA TODOS OS TESTES COM ROCHA SINTÉTICA. FONTE: O AUTOR.	71
FIGURA 18 – DIFERENTES PADRÕES DE DISSOLUÇÃO OBSERVADOS DURANTE O PROCESSO DE INJEÇÃO DE FLUIDO REATIVO NA ROCHA SINTÉTICA. FONTE: O AUTOR	75
FIGURA 19 – DISTRIBUIÇÃO MÉDIA DE POROSIDADE EM PLANOS PERPENDICULARES À DIREÇÃO DO ESCOAMENTO PARA OS TESTES DE INJEÇÃO A 60 atm. FONTE: O AUTOR	77
FIGURA 20 – DISTRIBUIÇÃO MÉDIA DE POROSIDADE EM PLANOS PERPENDICULARES À DIREÇÃO DO ESCOAMENTO PARA OS TESTES DE INJEÇÃO A 100 atm. FONTE: O AUTOR	77
FIGURA 21 – VARIAÇÃO DE PERMEABILIDADE E POROSIDADE AO LONGO DO TEMPO PARA OS TESTES COM ROCHA SINTÉTICA COM E PRESSÃO DE CO ₂ DE 60 atm. FONTE: O AUTOR.	79
FIGURA 22 – VARIAÇÃO DE PERMEABILIDADE E POROSIDADE AO LONGO DO TEMPO PARA OS TESTES COM ROCHA SINTÉTICA COM PRESSÃO DE CO ₂ DE 100 atm. FONTE: O AUTOR.	79
FIGURA 23 – VARIAÇÃO DE PERMEABILIDADE EM FUNÇÃO DA MASSA DE CO ₂ INJETADA E POROSIDADE PARA OS TESTES COM ROCHA SINTÉTICA COM PRESSÃO DE CO ₂ DE 60 atm. FONTE: O AUTOR.	81
FIGURA 24 – VARIAÇÃO DE PERMEABILIDADE EM FUNÇÃO DA MASSA DE CO ₂ INJETADA E POROSIDADE PARA OS TESTES COM ROCHA SINTÉTICA COM PRESSÃO DE CO ₂ DE 100 atm. FONTE: O AUTOR.	81

FIGURA 25 – VARIAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO DE ÍON CÁLCIO AO LONGO DO TEMPO PARA OS TESTES COM ROCHA SINTÉTICA COM PRESSÃO DE CO ₂ DE 60 E 100 atm. FONTE: O AUTOR.	83
FIGURA 26 – VARIAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO DE PH DO TEMPO PARA OS TESTES COM ROCHA SINTÉTICA COM PRESSÃO DE CO ₂ DE 60 E 100 atm. FONTE: O AUTOR.....	83
FIGURA 27 – COMPARAÇÃO ENTRE A IMAGEM DE MICROTOMOGRAFIA DA AMOSTRA DE PAMUKKALE PARA UMA FATIA PARA Z = 1,7 mm E O RESULTADO PARA DIFERENTES MALHAS. (a) ORIGINAL, (b) 49938 ELEMENTOS (c) 103896 ELEMENTOS e (D) 214038 ELEMENTOS. FONTE: O AUTOR.....	85
FIGURA 28 – DISTRIBUIÇÃO DE POROSIDADE RESULTANTE COM A MALHA DE 103896 ELEMENTOS PARA A AMOSTRA DO PAMUKKALE. FONTE: O AUTOR.	87
FIGURA 29 – EFEITO DO REFINAMENTO DA MALHA SOBRE A VARIAÇÃO DE PERMEABILIDADE DA AMOSTRA DO PAMUKKALE. FONTE: O AUTOR.....	87
FIGURA 30 –COMPORTAMENTO DA DISTRIBUIÇÃO DE VELOCIDADE ANTES E DEPOIS DA INJEÇÃO, POR ISOSSUPERFÍCIES DE VELOCIDADE COM O DOBRO DA VELOCIDADE MÉDIA (6x10 ⁻⁴ m/s) E STREAMLINES ANTES E DEPOIS DA INJEÇÃO. FONTE: O AUTOR. ..	89
FIGURA 31 – FATIAS DE PLANOS PARALELOS AO ESCOAMENTO, ANTES E DEPOIS DA INJEÇÃO. FONTE: O AUTOR.	89
FIGURA 32 – DISTRIBUIÇÃO DE POROSIDADE ANTES E DEPOIS DA INJEÇÃO AO LONGO DO EIXO DE DIREÇÃO DO ESCOAMENTO PARA A ROCHA DE PAMUKKALE. FONTE: O AUTOR.	90
FIGURA 33 – DISTRIBUIÇÃO DE pH E CONCENTRAÇÃO DE ÍON CÁLCIO ANTES E DEPOIS DA INJEÇÃO AO LONGO DO EIXO DE DIREÇÃO DO ESCOAMENTO PARA A ROCHA DE PAMUKKALE. FONTE: O AUTOR.	91
FIGURA 34 – VARIAÇÃO DE POROSIDADE E PERMEABILIDADE AO LONGO DO TEMPO PARA A AMOSTRA DO PAMUKKALE. FONTE: O AUTOR.	91
FIGURA 35 – VARIAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO DE CÁLCIO E pH AO LONGO DO TEMPO NA SAÍDA DA AMOSTRA DO PAMUKKALE. FONTE: O AUTOR.....	91
FIGURA 36 – NÚMERO DE DAMKÖHLER VERSUS NÚMERO DE PECLET. COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DESTE TRABALHO E OS RESULTADOS DE SMITH <i>et al.</i> (2013). FONTE: O AUTOR.	93

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO MINERAL E POROSIDADE DAS UTILIZADAS NOS TESTES DE INJEÇÃO DE ÁGUA SALGADA / CO ₂ CONDUZIDOS POR SMITH <i>et al.</i> 2013. FONTE: SMITH <i>et al.</i> (2013).	36
TABELA 2 – COMPARAÇÃO ENTRE OS PRINCIPAIS TRABALHOS DA LITERATURA SOBRE MODELAGEM CONTÍNUA NA ESCALA DE DARCY PARA O ESCOAMENTO REATIVO EM ROCHAS CARBONÁTICAS E O PRESENTE TRABALHO. FONTE: O AUTOR.	49
TABELA 3 – CONSTANTES CINÉTICAS DA TAXA DE DISSOLUÇÃO / PRECIPITAÇÃO DE CALCITA. FONTE PALANDRI E KHARAKA (2004).	53
TABELA 4 – EQUAÇÕES PARA CÁLCULO DAS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO DAS REAÇÕES.....	58
TABELA 5 – PARÂMETROS DOS ÍONS PARA CÁLCULO DO COEFICIENTE DE ATIVIDADE ATRAVÉS DA EQUAÇÃO B-DOT. FONTE: PARKHURST E APPELO (2013).	61
TABELA 7 – PARÂMETROS E CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS UTILIZADAS NOS TESTES DE ESCOAMENTO REATIVO EM UM ÚNICO PORO. FONTE: LI <i>et al.</i> (2008).....	68
TABELA 8 – PARÂMETROS UTILIZADOS NAS SIMULAÇÕES DE ANÁLISE DE SENSIBILIDADE COM ROCHA SINTÉTICA. FONTE: O AUTOR.....	73
TABELA 9 – PARÂMETROS UTILIZADOS NAS SIMULAÇÕES DA AMOSTRA DO PAMUKKALE. FONTE: O AUTOR.	86

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

\mathbf{a} – Vetor de atividade das espécies

A_{DH} – Parâmetro da equação de Debye-Hückel

a_i – atividade da espécie i

A_t - Área transversal ao escoamento

B – Parâmetro B-Dot

B_{DH} - Parâmetro da equação de Debye-Hückel

B_i – Fator pré-exponencial da equação de Arrhenius

C – constante da equação de Darcy, que depende do meio poroso

\mathbf{c} – vetor concentração das espécies químicas

C_{eq} – Solubilidade de calcita

C_i – Concentração molar da espécie i

Da – número de Damköhler

\mathbf{D}_e – Tensor dispersão

D_m – Difusividade molecular

E_a – Energia de ativação

\mathbf{g} – vetor aceleração da gravidade

$g_{ij,k}$ – Condutância da garganta

$\mathbf{I}_{N_e-N_{re}}$ - matriz identidade com dimensões do número de espécies – número de reações

K – Permeabilidade

\mathbf{k} - Vetor de constante de equilíbrio das reações

K_{eq} – Constante de equilíbrio de reação química

k_g – Constante global da taxa de dissolução

L – comprimento característico

k_{H^+} – constante cinética da dissolução de calcita com respeito ao íon H^+

$k_{H_2CO_3^*}$ - constante cinética da dissolução de calcita com respeito ao $H_2CO_3^*$

k_i – Constante cinética

k_n - constante cinética da dissolução de calcita com respeito a parte neutra

$N_{garganta}$ – Número de gargantas ou ligações

P – pressão

Pe – Número de Peclet

Q – vazão volumétrica

q – velocidade intersticial média

$q_{ij,total}$ – Vazão total de fluido que passa pela rede de poros

® - Registrado

\bar{r} – Velocidade de reação química média da amostra

R_{CaCO_3} – Taxa de reação de dissolução / precipitação de calcita

R_e - Matriz de coeficientes estequiométricos para as reações de equilíbrio

R_j – Reação química da fase j

S – Área superficial específica

S_1 – Matriz de coeficientes estequiométricos de espécies primárias

S_2 – Matriz de coeficientes estequiométricos de espécies secundárias

S_c – Matriz de coeficientes estequiométricos para reações cinéticas

S_e – matriz de coeficientes estequiométricos

T – temperatura

t – tempo

U – Matriz de transformação

u – vetor de concentrações analíticas totais

v – vetor velocidade de Darcy

\bar{v} – velocidade média de Darcy

V_{CaCO_3} – Volume molar de calcita

V_m – Volume molar do mineral m

v_p – volume de poros

v_T – volume total da amostra.

z_i – carga do íon i

LETRAS GREGAS

α – Raio do íon

β – Parâmetro da correlação de Carman-Kozeny modificada

γ – Coeficiente de atividade

Δp – queda de pressão da amostra

ε – fração molar de um determinado mineral

θ – porosidade

μ – viscosidade do fluido

μ_e – viscosidade de Brinkman

ν_j – coeficiente estequiométrico de uma determinada espécie na reação j.

ν_m – Coeficiente estequiométrico de um determinado mineral.

φ - Coeficiente de fugacidade

SIGLAS

CFD – *Computational Fluid Dynamics* (Fluidodinâmica computacional)

DRX – Difração de Raios X

EOR – *Enhanced Oil Recovery* (Recuperação Avançada de petróleo)

FRX – Fluorescência de Raios X

IPCC - *Intergovernmental Panel on Climate Change* (Painel intergovernamental sobre Mudanças Climáticas)

IAP - *Ion Activity Product* (Atividade iônica do produto)

LAMIR – Laboratório de Análise de Minerais e Rochas da UFPR

MCED – Modelos Contínuos na Escala de Darcy

MDF – Método das Diferenças Finitas

MEF – Método dos Elementos Finitos

MVF – Método dos Volume Finitos

UDF – *User Defined Function* (Função definida pelo usuário)

UDS – *User Defined Scalar* (Variável Escalar definida pelo usuário)

SIMPLE – *Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations* (Método semi-implícito para acoplamento pressão-velocidade)

WAG – *Water Alternating Gas* (Injeção alternada de água e gás)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	19
1.1	CONTEXTUALIZAÇÃO	19
1.2	OBJETIVOS.....	21
1.2.1	Objetivo Geral.....	21
1.2.2	Objetivos Específicos	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1	CONCEITOS	22
2.1.1	Porosidade.....	22
2.1.2	Permeabilidade.....	22
2.1.3	Reservatórios Carbonáticos	23
2.2	ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CO ₂ (CCS).....	24
2.2.1	A tecnologia de CCS e a exploração da camada Pré-sal	26
2.2.2	Desafios para consolidação da tecnologia de CCS	27
2.3	TRANSPORTE REATIVO EM ROCHAS CARBONÁTICAS – OBSERVAÇÕES EXPERIMENTAIS.....	28
2.3.1	Acidificação de Matriz.....	28
2.3.2	Injeção de CO ₂	31
2.4	TRANSPORTE REATIVO EM ROCHAS CARBONÁTICAS – MODELAGEM	38
2.4.1	Modelos de um único <i>wormhole</i>	38
2.4.2	Modelos de Rede de Poros	38
2.4.3	Modelos Contínuos na Escala de Darcy	40
2.5	MOTIVAÇÃO	48
3	MÉTODOS COMPUTACIONAIS.....	51
4	MODELO MATEMÁTICO	52
4.1	EQUAÇÃO DA CONTINUIDADE	52
4.2	EQUAÇÃO DO BALANÇO DA QUANTIDADE DE MOVIMENTO	52
4.3	CINÉTICA E REAÇÕES QUÍMICAS	53
4.3.1	Reações Adicionais	54
4.4	BALANÇO DE MASSA DAS ESPÉCIES QUÍMICAS NA FASE FLUIDA	54
4.5	BALANÇO DE MASSA NA FASE SÓLIDA	59
4.6	EQUAÇÕES DE FECHAMENTO	59
4.6.1	Atividade das espécies químicas	60
4.6.2	Solubilidade do CO ₂ em solução aquosa a altas pressões.....	61
4.6.3	Variação de permeabilidade e área superficial específica.....	62
4.7	ESTRATÉGIA DE SOLUÇÃO NUMÉRICA.....	63

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
5.1	PARTE 1 – VALIDAÇÃO – DISSOLUÇÃO EM UM ÚNICO PORO	67
5.2	PARTE 2 – ANÁLISE DE SENSIBILIDADE – ROCHA SINTÉTICA	70
5.3	PARTE 3 – APLICAÇÃO – ROCHA DE PAMUKKALE	84
5.4	PARTE 4 – NÚMEROS ADIMENSIONAIS	92
6	CONCLUSÕES	94
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	96
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

Uma das propostas mais promissoras para diminuir as emissões de CO₂ para atmosfera e contribuir para mitigação do aquecimento global é a Captura e Armazenamento de CO₂ (CCS), que consiste na captura de CO₂ residual em fontes estacionárias e o armazenamento contínuo em sistemas geológicos, como aquíferos salinos profundos, camadas de carvão e reservatórios de petróleo e gás (HOLLOWAY, 2005).

A tecnologia de CCS aplicada a reservatórios carbonáticos de petróleo e gás tem um grande potencial para trazer ganhos econômicos e ambientais ao redor do mundo, primeiramente porque 60% do petróleo remanescente em escala global se encontra neste tipo de reserva, e segundo que a injeção de CO₂ como método de recuperação avançada de petróleo pode contribuir para incrementar a produção de óleo. Porém é uma tecnologia nova e que ainda se encontra em fase de desenvolvimento, com diversos projetos pilotos e desafios a serem superados (BEYDOUN, 1998; GAUS *et al.*, 2008).

No cenário brasileiro, testes de injeção de CO₂ em campos de petróleo da Bacia do Recôncavo, no Estado da Bahia, têm sido realizados pela PETROBRAS desde 1991. Atualmente, a tecnologia de CCS tem ganhado destaque como opção para produção de petróleo nos campos do Pré-Sal. Estes reservatórios carbonáticos estão localizados a 200 km da costa do Rio de Janeiro e em grandes profundidades, apresentam petróleo com características atrativas economicamente, leve e com baixo teor de enxofre, porém com teores de CO₂ que em alguns casos chegam até 12% molar. Para comercialização de óleo gás proveniente destes campos, a reinjeção e armazenamento de CO₂ têm sido a alternativa preferida, aliado ao fato de que, ao se realizar o método de injeção alternada de água e gás – WAG (*Water Alternating Gas*) prevê-se um aumento no fator de recuperação de petróleo destes reservatórios (ALMEIDA *et al.*, 2010; LINO, 2005).

Um dos fatores importantes a serem considerados no desenvolvimento destas tecnologias é que o CO₂, quando dissolvido em solução aquosa, se torna

altamente reativo com minerais que constituem os reservatórios carbonáticos, e a depender da condição operacional, podem ocorrer processos de dissolução ou precipitação de minerais. Em alguns casos, estes fenômenos podem levar à formação de caminhos preferenciais e modificar fortemente o escoamento, influenciando na injetividade e capacidade armazenamento de CO_2 destes reservatórios (JUANES, CLASS, 2013).

Com a dissolução decorrente do escoamento de água com CO_2 dissolvido, este na forma de ácido carbônico, permite-se aumentar a permeabilidade do reservatório e contribuir para mobilidade do óleo e um aumento na capacidade de armazenamento do CO_2 . No entanto podem ocorrer problemas geomecânicos graves, como danos a integridade dos poços. Por outro lado, a precipitação decorrente de soluções ricas em cálcio e bicarbonato, que são formadas durante o processo de injeção de soluções ácidas no reservatório, pode levar ao fechamento de parte dos poros, comprometendo a injetividade em certas regiões. Estes fenômenos ainda não são bem compreendidos e são de difícil previsão, além de não estarem incorporados nos principais simuladores comerciais de reservatórios (ZOPPOU *et al.*, 2004).

Nota-se que é imprescindível o desenvolvimento de metodologias que forneçam um melhor entendimento dos fenômenos físico-químicos envolvidos em processos de CCS. Inicialmente, estes estudos podem ser realizados em escala de laboratório, como testes de injeção em plugues¹. Métodos matemáticos preditivos, como a simulação numérica através de CFD podem ser úteis, se forem capazes de capturar os diferentes padrões de dissolução observados durante a injeção de soluções aquosas com CO_2 dissolvido. Assim, estas simulações podem fornecer informações como condições operacionais em que há um ganho na permeabilidade e na injetividade de reservatórios, ou adicionalmente, favoreçam o aprisionamento de CO_2 por longos períodos.

Diante disso, este presente trabalho apresenta uma metodologia para simular numericamente a injeção de água salgada com CO_2 dissolvido em rochas carbonáticas. Para compor o modelo matemático que será apresentado neste trabalho, foram utilizadas diversas equações apresentadas na literatura para simular a acidificação de sistemas carbonáticos, em escala de laboratório.

¹ Pequenas amostras confeccionadas a partir de testemunhos de reservatório onde são realizados testes de injeção (DIÓGENES, 2009).

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Desenvolver uma metodologia para simular numericamente, através de CFD, o escoamento de CO₂ dissolvido em água salgada (solução de NaCl) em plugues de rochas.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver sub-rotinas para descrever as alterações de porosidade, permeabilidade e balanço das espécies no simulador Ansys Fluent®, que ocorrem no transporte reativo em rochas carbonáticas.
- Verificar se a modelagem proposta é capaz de capturar os principais padrões ou comportamentos de dissolução observados experimentalmente em dados da literatura.
- Desenvolver uma metodologia para utilizar dados de porosidade de amostras reais, obtidos por microtomografia de raios X.
- Correlacionar os dados obtidos com números adimensionais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CONCEITOS

Este capítulo introdutório tem como objetivo realizar uma revisão breve de conceitos fundamentais necessários para um melhor entendimento dos tópicos que serão discutidos adiante. Primeiramente são apresentadas as propriedades petrofísicas mais importantes para a simulação numérica de sistemas carbonáticos: porosidade e permeabilidade. A seguir é apresentada uma definição geral de rochas carbonáticas e o comportamento relacionado com a pressão de CO₂.

2.1.1 Porosidade

A porosidade θ é definida como a razão entre o volume de vazios ou de poros v_p e o volume total da amostra v_T .

$$\theta = \frac{v_p}{v_T} \quad (2.1)$$

Além disso, a porosidade pode ser classificada em dois tipos:

- Porosidade total: razão entre volume total de vazios da amostra e o volume total ocupado pela amostra.
- Porosidade efetiva: razão entre o volume de vazios interconectados e o volume total ocupado pela amostra (SCHMIDT et al, 1977).

2.1.2 Permeabilidade

A capacidade que um meio poroso tem de permitir o fluxo de um fluido que por ele percorre é chamada de permeabilidade. Se somente um fluido preenche o espaço poroso, tem-se a porosidade intrínseca ou absoluta.

A permeabilidade intrínseca pode ser quantificada pela equação proposta por Darcy (1856):

$$Q = \frac{K \cdot A_t}{\mu} \cdot \left(\frac{\Delta p}{L} \right) \quad (2.2)$$

em que Q é a vazão volumétrica, K é a permeabilidade intrínseca, A_t é a área transversal ao escoamento, μ é a viscosidade do fluido, Δp é a diferença de pressão entre a entrada e saída da amostra e L é o comprimento da amostra.

A permeabilidade é uma propriedade que não depende do fluido e no Sistema Internacional de Unidades (SI) é expressa em metros quadrados. Na indústria do petróleo, é comum expressar a permeabilidade em Darcy (D), sendo 1 D equivalente a $0,987 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ (DIOGENES, 2009).

A equação mais utilizada na literatura para estimar a permeabilidade intrínseca de meios porosos como uma função da porosidade é a equação de Carman-Kozeny (1937):

$$K = \frac{1}{c} \frac{\theta^3}{S(1 - \theta)^2} \quad (2.3)$$

em que S é a área superficial específica, definida como a razão entre área superficial total dos poros de uma amostra pelo volume de amostra e c é uma constante do meio, geralmente com valor de 5 (MOSTAGHIMI, 2014).

2.1.3 Reservatórios Carbonáticos

Os sistemas carbonáticos são formados por rochas sedimentares que têm como composição predominante os carbonatos, e como principais minerais a calcita e dolomita. Podem se configurar em variadas espécies químicas, a depender do pH, temperatura e pressão parcial de CO_2 .

A FIGURA 1 demonstra a influência do pH nas espécies predominantes. Para pH 4 ou inferior, tem-se a predominância do ácido carbônico. À medida que se aumenta o pH de 4 até 8, tem-se uma diminuição da composição de ácido carbônico e aumento da concentração de íon bicarbonato, e para valores de pH superiores a 8, tem-se um incremento da concentração de íon carbonato e diminuição da composição de íon bicarbonato.

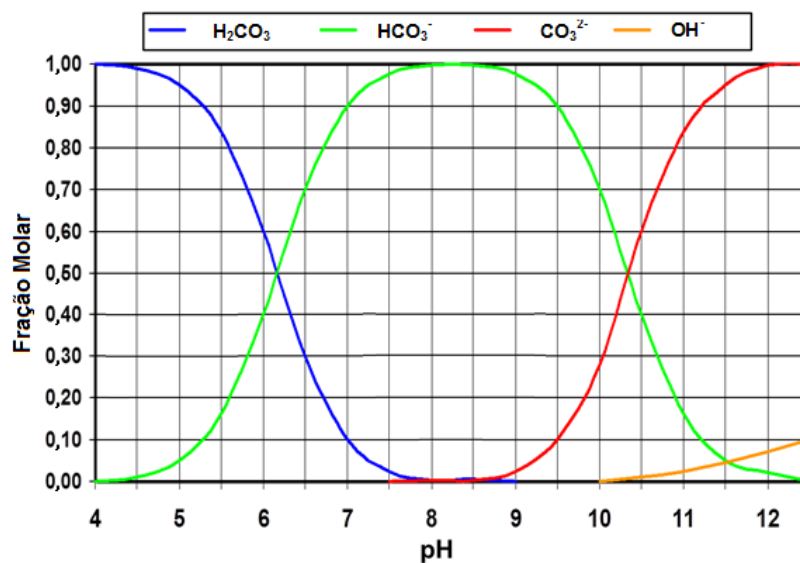


FIGURA 1 – DIAGRAMA DE DIFERENTES ESPÉCIES DE CARBONATOS EM FUNÇÃO DO pH.
FONTE: ALBARÊDE (2012).

2.2 ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CO₂ (CCS)

Nos últimos 200 anos, a concentração atmosférica de CO₂ teve um aumento de 35% devido a emissões antropogênicas. Estas emissões poderão chegar até 84x10⁹ toneladas de CO₂ por ano até 2050. Em nível global a maior parte do CO₂ emitido é proveniente da queima de combustíveis fósseis, cerca de 70% (HOLLOWAY, 2005; IPCC, 2005).

No cenário brasileiro, atualmente cerca de 75% das emissões de CO₂ são provenientes do desmatamento de florestas. No entanto esta proporção tende a ser alterada, com um aumento do consumo de combustíveis fósseis para os próximos anos, especialmente devido à exploração das reservas de petróleo do Pré-Sal (ROCKETT *et al.*, 2011; GONZÁLEZ-NICOLÁS *et al.*, 2011).

Diante desta perspectiva, diversos órgãos mundiais têm estudado medidas para conter essa taxa crescente de emissões. Um relatório de 2005 do Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas – IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*) – apresenta três principais medidas:

1. O aumento de eficiência energética, isto é, produzir menos CO₂ nos processos de geração de energia;

2. O uso de fontes de energia não emissoras, como energias renováveis ou nucleares;
3. E o Armazenamento Geológico de CO₂ ou CCS (IPCC, 2005).

Entre estas alternativas, cabe salientar que a tecnologia de CCS é a única metodologia que permite o uso prolongado dos combustíveis fósseis.

A tecnologia de CCS consiste em armazenar o CO₂ proveniente de fontes estacionárias de geração de energia ou industriais em reservatórios geológicos por longos períodos. Os sistemas com melhor capacidade de armazenamento são os aquíferos salinos profundos, reservatórios de petróleo e gás, tanto em operações *onshore* como *offshore*, e camadas de carvão (FIGURA 2). Desta forma, o CO₂ é aprisionado nos espaços intergranulares do meio poroso. (HOLLOWAY, 2005; IPCC, 2005).

Os reservatórios de petróleo e gás apresentam características que os tornam um dos mais favoráveis ao armazenamento de CO₂. Primeiramente, apresentam uma comprovada integridade de armazenamento, uma vez que permitem aprisionar petróleo e gás por longos períodos, incluindo o CO₂ (HOLLOWAY, 2005).

Outra vantagem para aplicação da tecnologia de CCS em reservatórios de petróleo e gás é que essas reservas já foram amplamente estudadas pela indústria deste setor, sendo possível aproveitar muitas das técnicas desenvolvidas para exploração e produção de petróleo e gás destas reservas (JIANG, 2011).

Por fim, a injeção de CO₂ em campos maduros pode contribuir para mobilidade do óleo residual e incrementar a produção. Esta medida já é praticada pela indústria de petróleo e gás, e faz parte da tecnologia de Recuperação Avançada de Petróleo (EOR). Segundo Blunt *et al.* (1993), a injeção de CO₂ em reservatórios de petróleo pode recuperar até 40% do óleo residual deixado após técnicas de recuperação primária e secundária.

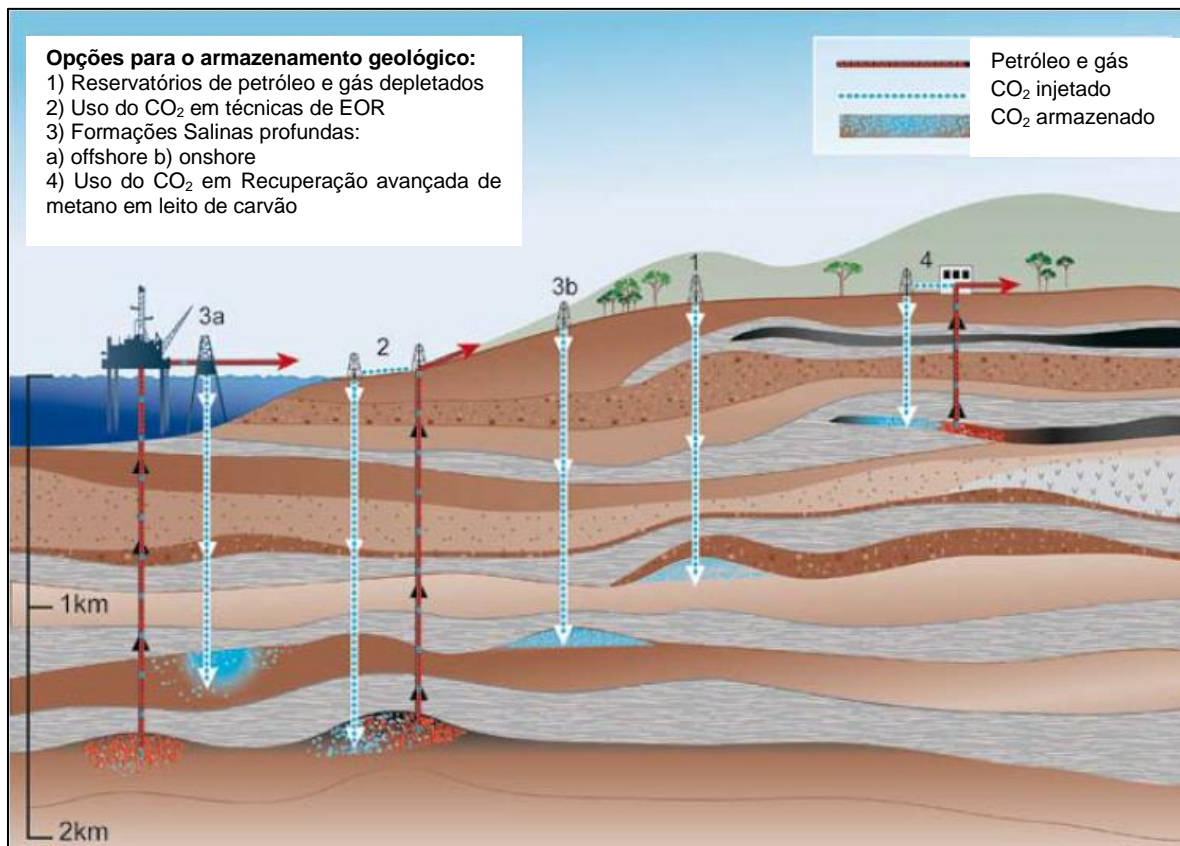


FIGURA 2 – OPÇÕES PARA O ARMAZENAMENTO DE CO₂ EM FORMAÇÕES GEOLÓGICAS PROFUNDAS. FONTE: IPCC (2005)

Assim, a transição da técnica de EOR para a tecnologia de CCS permite trazer resultados positivos tanto em termos econômicos como ambientais (KLARA, S. E BYRER, 2003).

2.2.1 A tecnologia de CCS e a exploração da camada Pré-sal

Os campos do Pré-sal são um extenso reservatório carbonático de petróleo e gás natural sobreposto por uma extensa camada de sal na Bacia de Santos, como pode ser visto na FIGURA 3. Estes reservatórios alcançam em algumas áreas uma espessura de até 2 km de vedação perfeita. Estes campos estão localizados a 290 km da costa do Rio de Janeiro com uma profundidade abaixo do nível do mar de 5 a 7 km e uma lâmina de água que pode chegar até 2 km (FORMIGLI FILHO, 2009).



FIGURA 3 – MAPA DO RESERVATÓRIO DA CAMADA PRÉ-SAL BRASILEIRA. FONTE: FORMIGLI FILHO, (2009).

O óleo encontrado é de boa qualidade (em torno de 28°API), com baixa acidez e reduzida concentração de enxofre. No entanto, estudos com amostras do campo de Tupi demonstraram grande concentração de CO₂ associado ao gás, em torno de 8 a 12%. Para comercialização do gás natural proveniente destes campos, é preciso a retirada e descarte do CO₂ (BELTRÃO *et al.*, 2009).

A PETROBRAS e seus parceiros, baseados em suas políticas internas de desenvolvimento sustentável, consideram que a injeção de CO₂ é uma alternativa em potencial para aumento de produtividade de óleo. Além disso, consideram a tecnologia de CCS como a melhor solução para o armazenamento de CO₂ associado com o desenvolvimento da produção de petróleo dos campos do Pré-Sal. Para garantir a eficiência na aplicação da tecnologia de CCS, foi criado em 2009 o programa tecnológico PRO-CO₂, que visa tratar exclusivamente questões do CO₂ relacionado aos campos do Pré-sal e trazer soluções em um curto espaço de tempo, através de iniciativas de incentivo a pesquisa e monitoramento (MELO *et al.*, 2011).

2.2.2 Desafios para consolidação da tecnologia de CCS

Uma das principais barreiras para consolidação da tecnologia de CCS é a falta de conhecimento do efeito do CO₂ no meio geológico no longo prazo (GAUS *et al.*, 2008).

O fato é que o CO₂, ao entrar em contato com a água salgada presente em reservatórios carbonáticos, forma uma mistura reativa que pode provocar processos de dissolução e precipitação de minerais. Os resultados são alterações locais nas propriedades petrofísicas do meio poroso (porosidade e permeabilidade), que por sua vez alteram o escoamento e a capacidade global de armazenamento (SAALTINK *et al.*, 2013).

Para quantificar a presença de grandes volumes de CO₂ por longos períodos nas condições de reservatório (temperaturas de 60 a 100 °C e pressões de injeção de até 120 bar) é necessário uma metodologia que contabilize simultaneamente as alterações na estrutura dos poros e nas propriedades do escoamento, ambas induzidas por reações químicas, o que não é uma tarefa trivial (LUQUOT e GOUZE; 2009).

O principal obstáculo na modelagem de injeção de CO₂ em reservatórios carbonáticos é que os processos reativos são fenômenos de microescala, e ocorrem na interface rocha-fluido. Por outro lado, o escoamento é controlado por parâmetros de macroescala, como por exemplo, correlações de permeabilidade. Portanto, uma metodologia numérica para sistemas de CCS precisa contabilizar os fenômenos de escala de poros e reservatório simultaneamente (STEEFEL *et al.*, 2013).

2.3 TRANSPORTE REATIVO EM ROCHAS CARBONÁTICAS – OBSERVAÇÕES EXPERIMENTAIS

Uma vez que os fenômenos de microescala não podem ser negligenciados durante a injeção de soluções ácidas em reservatórios carbonáticos, diversos esforços experimentais têm sido realizados nas últimas décadas para analisar o escoamento e as alterações porosidade e permeabilidade em pequenas escalas. Estes estudos tiveram um grande avanço após o desenvolvimento de técnicas de obtenção de imagens tridimensionais da geometria dos poros, como a microtomografia computadorizada de raios X (BLUNT *et al.*, 2013).

2.3.1 Acidificação de Matriz

Os estudos de alteração de propriedades petrofísicas em rochas carbonáticas devido ao escoamento reativo tiveram início devido ao interesse no melhoramento de técnicas de acidificação de Matriz.

Esta técnica de estimulação de poços consiste em injetar soluções ácidas em reservatórios de petróleo, de forma a aumentar a porosidade e permeabilidade do meio e incrementar a mobilidade do óleo. O ácido clorídrico é normamente injetado em reservatórios carbonáticos, por reagir rapidamente com minerais deste meio, como calcita e dolomita (FREDD e FOGLER; 1998).

Os resultados mais promissores nesta área são os trabalhos desenvolvidos por Hoefner e Fogler (1988), de Daccord (1989), William *et al.* (1992), Wang *et al.* (1993), Fredd e Fogler (1999), Fredd e Miller (2000) e Bazin (2001). Estes estudos tem demonstrado que durante o processo de acidificação, a depender do pH e da velocidade de injeção, diferentes padrões de dissolução podem se desenvolver para um mesmo meio (FIGURA 4). Os cinco padrões que tem sido observados são (1) Dissolução por face, (2) *Wormhole* Cônico, (3) *Wormhole* Dominante, (4) *Wormhole* Ramificado e (5) Dissolução Uniforme.

Para baixas velocidades de injeção, o reagente é consumido logo nas faces de entrada da amostra, resultando em uma dissolução por face, ou dissolução completa da entrada até o fim da amostra. O aumento de permeabilidade neste caso é negligenciável, uma vez que os aumentos locais não resultam num aumento de permeabilidade global da amostra, e portanto este regime é indesejado para técnicas de acidificação de matriz. Para altas velocidade de injeção, o ácido encontra a parede dos poros rapidamente, e o meio passa por uma dissolução uniforme. Este regime exige um grande volume de ácido para haver um incremento de permeabilidade global. Para velocidades intermediárias, um pouco de reagente não consumido atinge a frente do escoamento e se propaga, e se inicia a formação de caminhos preferenciais, conhecidos como *wormholes*, que podem ser cônicos, dominantes ou ramificados. A formação de um único *wormhole* dominante é a condição que minimiza o consumo de reagente, uma vez que há uma maior penetração do ácido sobre a amostra e ocasiona um aumento de permeabilidade global, e portanto é a condição desejada para acidificação de matriz (BAZIN, 2001).

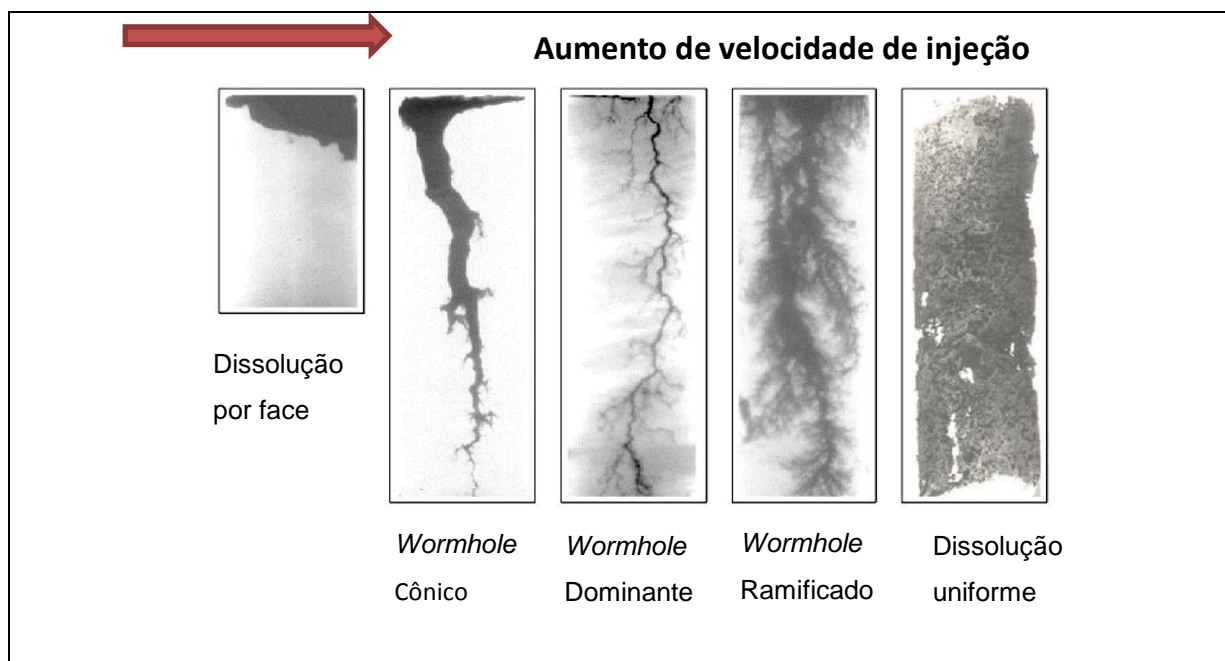


FIGURA 4 – DIFERENTES PADRÕES DE DISSOLUÇÃO DURANTE A INJEÇÃO DE SOLUÇÕES DE HCl EM ROCHAS CARBONÁTICAS. FONTE: FREDD E MILLER (2000)

Os diferentes padrões de dissolução observados em acidificação de amostras carbonáticas somente ocorrem devido à grande diferença entre o tempo característico para a transferência de massa e cinética de dissolução. Segundo Golfier (2002), o mecanismo de dissolução em escalas de poros é bem conhecido, e é dividido em três passos: 1) Transporte do ácido por advecção e difusão até a superfície do poro, 2) Reação Química na superfície do poro e 3) Transporte dos produtos até o fluido. Os mecanismos de transporte (1 e 3) tem tempos característicos equivalentes. Se o tempo característico para reação química é muito rápido se comparado ao tempo característico para o transporte de espécies, define-se o processo de dissolução como limitado pela transferência de massa. Este é o caso da dissolução por face. Se ao contrário, o tempo característico para o transporte de espécies é muito rápido se comparado ao tempo característico para reação química, tem-se um processo limitado pela taxa de reação. Este é o caso da dissolução uniforme. E, por fim, observa-se que a formação de *wormholes* está relacionada a tempos característicos na mesma ordem de grandeza.

Uma maneira de comparar as observações experimentais de forma a correlacionar as principais variáveis é através do uso de números adimensionais. No caso do transporte reativo em rochas carbonáticas, os principais números

adimensionais observados na literatura são o número de Peclet (Pe) e o número de Damköhler (Da) (LASAGA, 1998).

O número de Peclet relaciona o transporte de massa por advecção e difusão. É definido matematicamente por:

$$Pe = \frac{qL}{D_m} \quad (2.4)$$

em que q é a velocidade média intersticial, definida como a velocidade média de Darcy da amostra \bar{v} dividida pela porosidade, L é o comprimento característico, normalmente o comprimento da amostra, D_m é a difusividade molecular.

O número de Damköhler (Da) é a razão entre velocidade de reação química e velocidade do transporte de massa. Uma vez que a dissolução em meios carbonáticos apresenta inúmeros parâmetros envolvidos, diversas metodologias têm sido apresentadas na literatura para calcular o número de Damköhler (Da) destes sistemas. Segundo Lasaga (1998) o número de Damköhler (Da) pode ser definido de forma genérica por:

$$Da = \frac{\bar{r}L}{q} \quad (2.5)$$

em que \bar{r} é a velocidade de reação química média da amostra.

Fredd e Flogler (1998) verificaram um número de Damköhler ótimo de 0,29 para diferentes sistemas minerais de acidificação de matriz, ou seja, condições nas quais há formação de *wormhole* dominante.

2.3.2 Injeção de CO₂

Recentemente, devido ao interesse no desenvolvimento de técnicas de EOR com injeção de CO₂ e no desenvolvimento da tecnologia de CCS, tem sido relatado na literatura estudos experimentais de injeção de soluções saturadas com CO₂ em pequenas amostras carbonáticas. No entanto, ainda observa-se poucos resultados, principalmente que evidenciem as condições nos quais a dissolução não uniforme ocorre ou sob condições *in situ* de pressão e temperatura de reservatórios. Os

principais resultados experimentais são dos trabalhos de Luquot e Gouze (2009) e de Smith *et al.* (2013).

Luquot e Gouze (2009) realizaram experimentos em condições prováveis de aquíferos salinos profundos ou reservatórios de petróleo depletados. Estes autores analisaram a injeção de água salgada enriquecida com CO₂ para quatro amostras carbonáticas de formato cilíndrico (com 9 mm de diâmetro e 18 mm de comprimento). Estas amostras eram semelhantes e continham predominância de cálcio e magnésio, porosidade de 7,5 % e foram obtidas da formação de Mondeville, em Paris, na França. A água salgada foi enriquecida com CO₂ nas pressões de 100, 60, 25 e 7,5 bar e temperatura de 100 °C, sendo os casos D1, D2, D3 e P1, respectivamente². A FIGURA 5 apresenta um esquema do poço de injeção de CO₂ em um reservatório e os pontos em que representariam as condições testadas por Luquot e Gouze (2009).

A injeção das misturas reativas formadas foi conduzida a uma pressão de 120 bar e 100 °C, para os quatro casos. Foram realizados durante o experimento monitoramentos da concentração de cálcio e magnésio, permeabilidade e as amostras foram analisadas antes e depois da injeção através de microtomografia de raios X.

Os resultados para os casos de dissolução (D1, D2 e D3) são apresentados na FIGURA 6, logo a seguir. Claramente se verifica a dissolução uniforme para o caso D3 e dissolução não uniforme para o caso D1 e D2, no qual o caso D1 reproduz o que a literatura de acidificação de matriz chama de *wormholes* ramificados, relatado por exemplo nos trabalhos de Fredd e Fogler (1998) e Golfier (2002).

Os resultados nos experimentos de dissolução também permitem verificar outra característica observada em acidificação de matriz: a dependência do padrão de dissolução com o número de Damköhler. Para os experimentos D1 e D2 (pCO₂ de 100 e 75 bar) o número de Damköhler é em torno de 3 e 6, respectivamente, e para o caso D3 (pCO₂ de 25 bar) o número de Damköhler é próximo à unidade, caso em que ocorre a dissolução uniforme.

² D se refere à dissolução e P à precipitação.

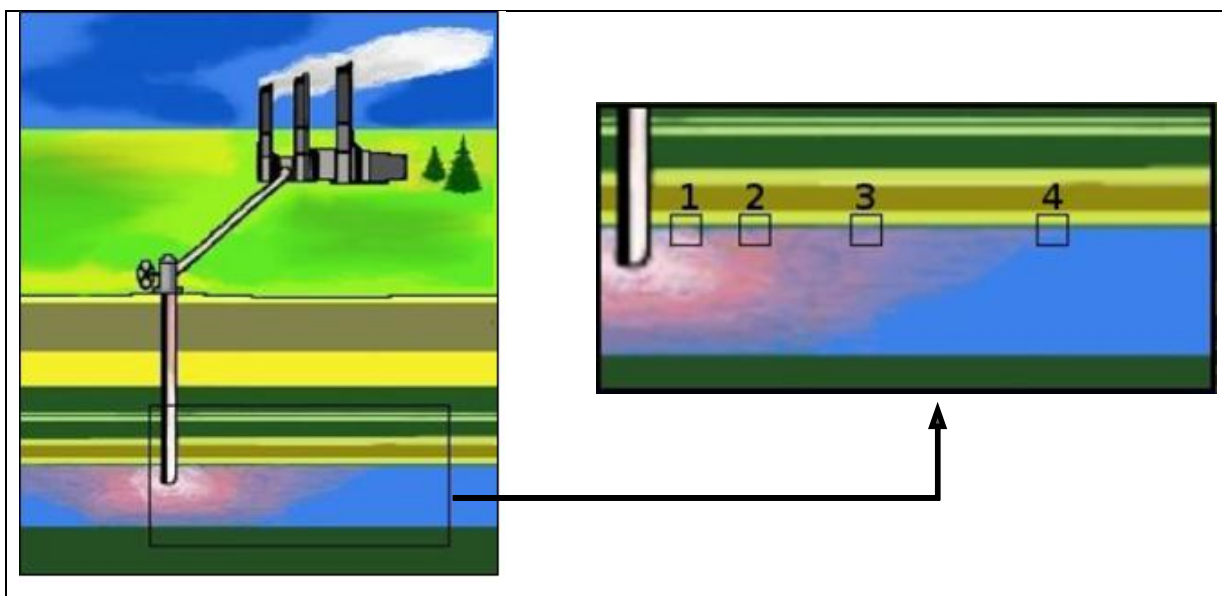


FIGURA 5 – ESQUEMA ILUSTRATIVO DE UM SISTEMA DE CCS, AS CAIXAS DE 1 A 4 REPRESENTAM OS CASOS D1,D2, D3 E P1 AVALIADOS NOS TESTES DE LUQUOT E GOUZE (2009), RESPECTIVAMENTE. FONTE: LUQUOT E GOUZE (2009).

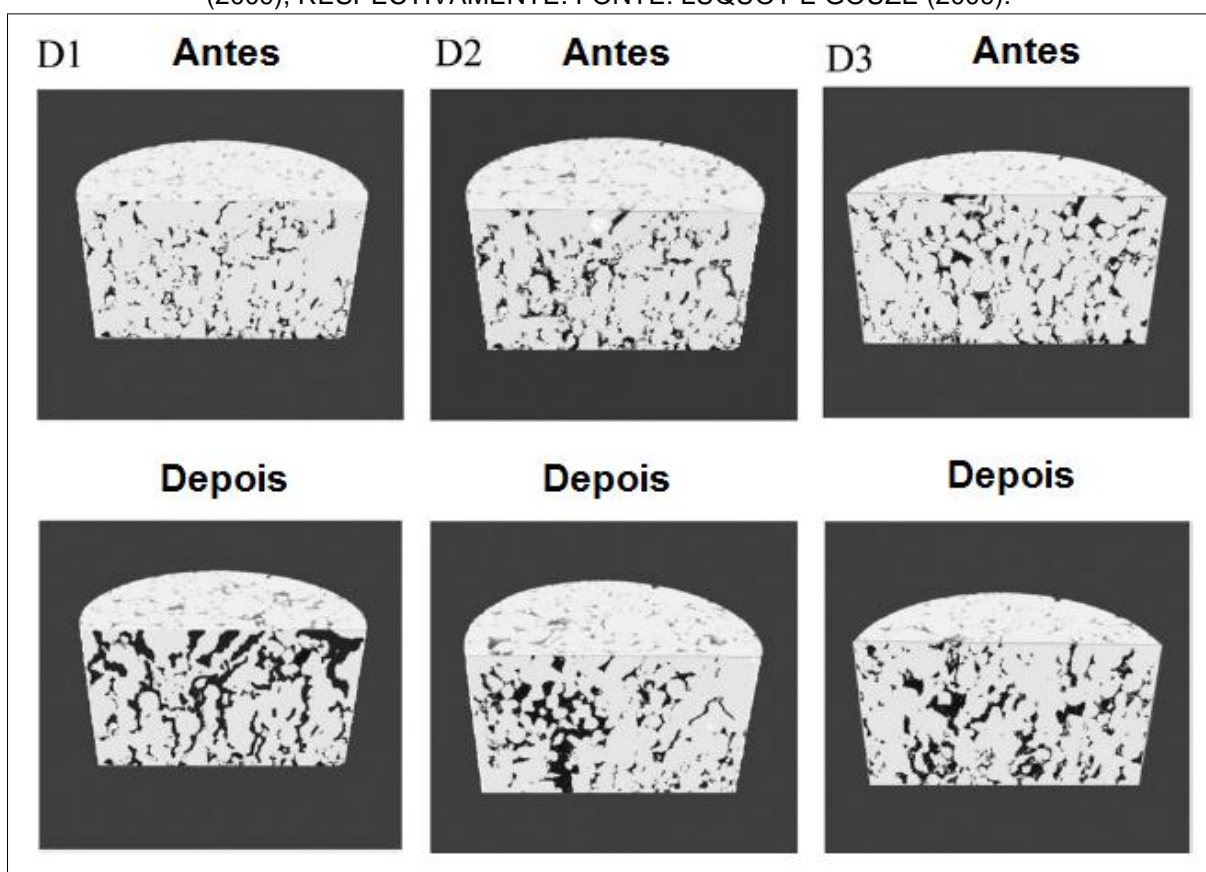


FIGURA 6 – IMAGENS DE MICROTOMOGRAFIAS DE RAIOS X DO LADO DA ENTRADA DAS AMOSTRAS ANTES E DEPOIS DA INJEÇÃO DE ÁGUA SALGADAS ENRIQUECIDAS COM CO_2 PARA OS CASOS D1 – 100 bar, D2 – 60 bar E D3 – 25 bar. A PARTE PRETA REPRESENTA OS POROS E BRANCA O SÓLIDO. FONTE: LUQUOT e GOUZE (2009)

Para os resultados do experimento de precipitação P1, a 7,5 bar de pressão de CO_2 , verificou-se o esperado, um decréscimo de porosidade e

permeabilidade de forma acentuada em regiões que já apresentavam baixa porosidade e permeabilidade, e este processo pode conduzir a um completo fechamento dos poros se prolongado por longos períodos.

Os resultados obtidos por Luquot e Gouze (2009) permitem descrever os prováveis mecanismos de transferência de massa que ocorreriam próximo às regiões de injeção de CO_2 em reservatórios carbonáticos, onde a pressão parcial de CO_2 é máxima e a dissolução é não uniforme. O cenário provável à medida que se avança no reservatório, é a dissolução que começa a se tornar cada vez mais uniforme, alcançando regiões em que a precipitação ocorre. No entanto, não foi possível obter uma correlação geral ou um único conjunto de parâmetros que descreva a alteração de permeabilidade versus porosidade para ser aplicada diretamente em modelos de reservatório.

Smith *et al.* (2013) realizaram experimentos semelhantes aos de Luquot e Gouze (2009), injetando água salgadas enriquecidas com CO_2 em pequenas amostras carbonáticas. Entretanto, utilizaram pressões menores (5, 10, 20 e 30 bar) e utilizaram dois tipos de rochas: (1) calcário, com composição predominante em calcita e (2) calcário dolomítico, com composição predominante em dolomita. As amostras foram obtidas nos campos de petróleo do Weyburn, localizado em Midale, Canadá. Este campo é conhecido por abrigar um dos maiores projetos de CCS aplicados a reservatórios de petróleo, com interesse em desenvolvimento da transição de técnicas de EOR para CCS.

A água salgada foi preparada com NaCl , Na_2SO_4 , MgCl_2 , CaCl_2 e NaHCO_3 , de forma a representar uma composição real de reservatórios carbonáticos, e as quantidades foram escolhidas de forma a obter uma solução em equilíbrio com os minerais calcita e dolomita.

De forma geral, os testes foram divididos em duas fases: (1) injeção de água salgada livre de CO_2 , de forma a ambientar a amostra e obter a permeabilidade inicial de cada amostra e (2) injeção de água salgada enriquecida com CO_2 . Um esquema do sistema pode ser observado na FIGURA 7.

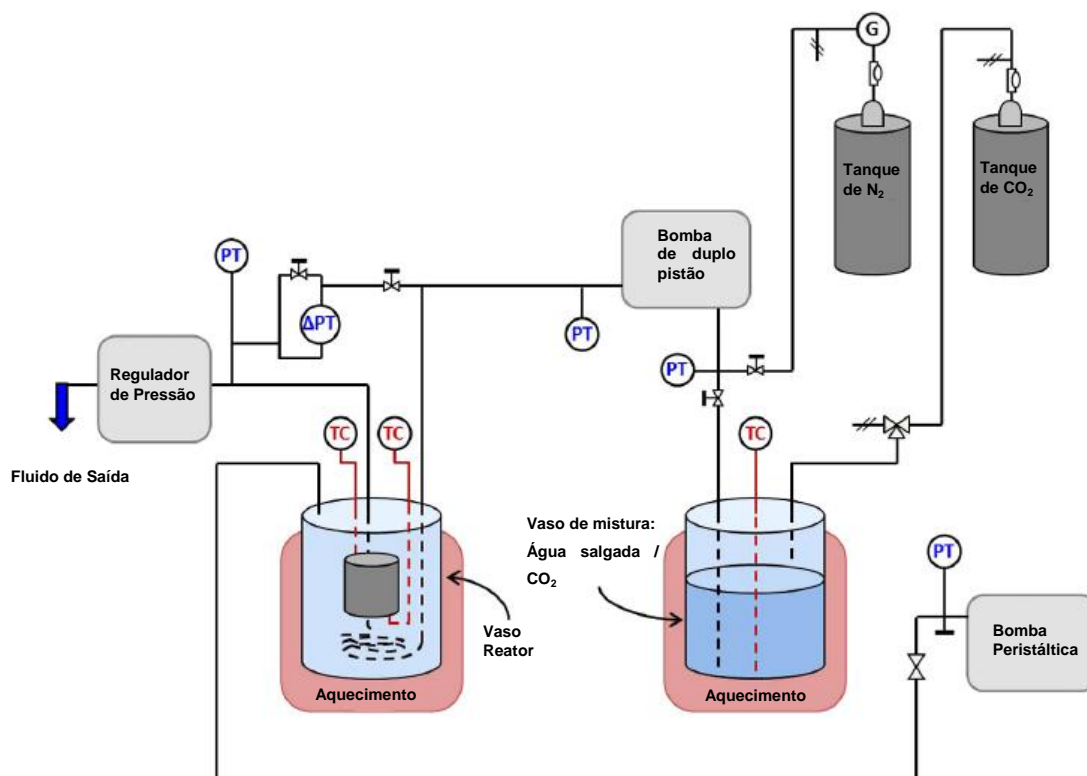


FIGURA 7 – ESQUEMA DO SISTEMA EXPERIMENTAL PARA INJEÇÃO CONTÍNUA DE ÁGUA SALGADA / CO₂. Δ - DIFERENCIAL, PT - TRANSDUTOR DE PRESSÃO, TC, TERMOPARES.
FONTE: SMITH *et al.*, 2013.

Estes testes tinham por objetivo quantificar o efeito do escoamento, da heterogeneidade, da composição mineral e reação química específica para este tipo de reservatório, através da análise dos resultados de queda de pressão, imagens de microtomografia de raios X e análise química da solução, antes e depois dos experimentos.

A porosidade e composição mineralógica das amostras é apresentada na TABELA 1 a seguir. As amostras do tipo calcário apresentavam uma porosidade inicial entre 15 e 16%, e calcário dolomítico entre 31 a 35%.

Os resultados de análise de microtomografia de raios X, conduzidos depois da injeção de água salgada, apresentaram padrões de dissolução diferentes em relação a composição mineral. As rochas de calcário apresentaram a formação de *wormholes* (FIGURA 8) e as rochas de calcário dolomítico apresentaram dissolução uniforme (FIGURA 9), independente da pressão de CO₂.

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO MINERAL E POROSIDADE DAS UTILIZADAS NOS TESTES DE INJEÇÃO DE ÁGUA SALGADA / CO₂ CONDUZIDOS POR SMITH *et al.* 2013. FONTE: SMITH *et al.* (2013).

Amostra	Porosidade (%)	Calcita (%)	Dolomita (%)
Calcário – pCO ₂ de 5 bar	15	56	29
Calcário – pCO ₂ de 10 bar	13	63	24
Calcário – pCO ₂ de 20 bar	16	55	27
Calcário – pCO ₂ de 30 bar	15	59	26
Calcário Dolomítico – pCO ₂ de 5 bar	35	14	52
Calcário Dolomítico – pCO ₂ de 10 bar	31	20	49
Calcário Dolomítico – pCO ₂ de 20 bar	31	7,7	61
Calcário Dolomítico – pCO ₂ de 30 bar	36	19	45

A partir dos resultados de Smith *et al.* (2013), pode-se concluir que os fatores que mais afetam a dissolução são a concentração de cada mineral, área superficial específica da amostra, e principalmente a heterogeneidade do meio, uma vez que regiões de alta porosidade que proporcionem maior taxa de transfêrencia de massa podem favorecer a formação de *wormholes*, e irão provocar influência na relação permeabilidade / porosidade.

Cabe ressaltar que, assim como os trabalhos de Luquot e Gouze (2009), não foi possível equacionar de forma geral a variação de permeabilidade com porosidade. Smith *et al.* (2013) utilizaram uma lei de potência para correlacionar a porosidade com permeabilidade, porém o expoente da equação foi ajustado com valores totalmente diferentes para cada experimento realizado, de forma empírica.

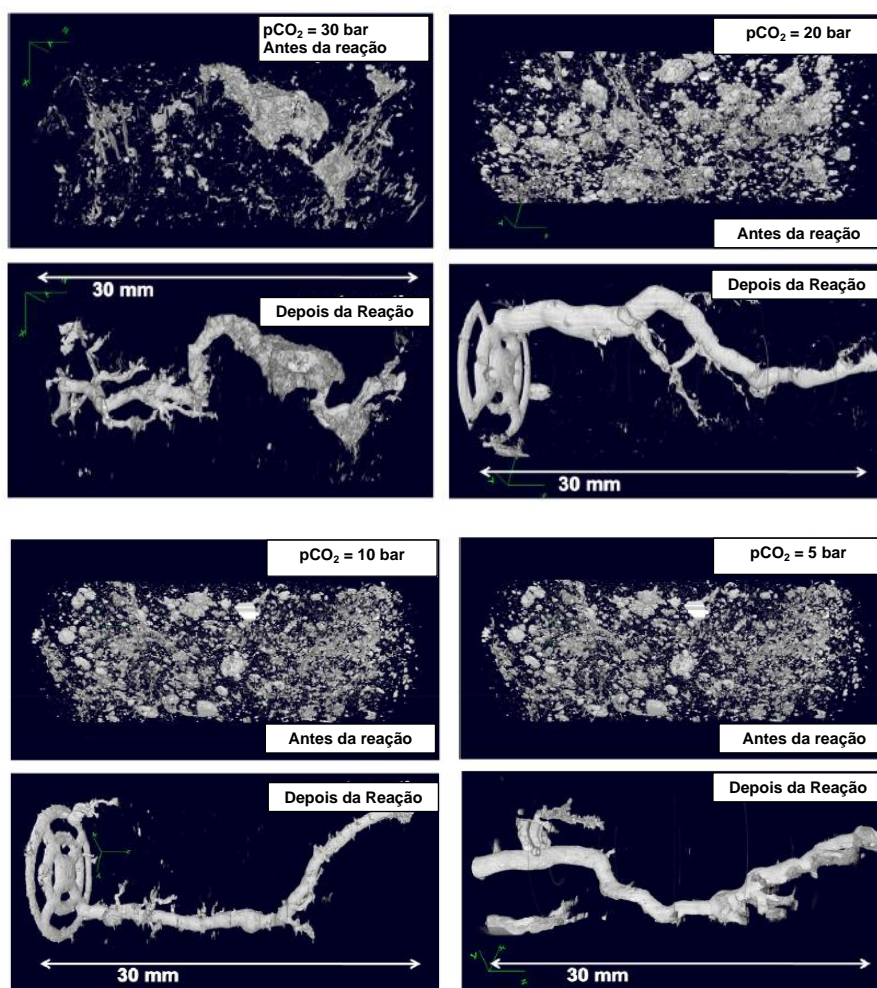


FIGURA 8 – IMAGENS DE MICROTOMOGRAFIA DE RAIOS X PARA AS AMOSTRAS DE ROCHA CÁLCARIO COM INJEÇÃO DE CO_2 DE 5, 10, 20 E 30 bar. AS IMAGENS APÓS A REAÇÃO FORAM FILTRADAS PARA DEMONSTRAR SOMENTE A POROSIDADE FORMADA PELA DISSOLUÇÃO. FONTE: SMITH *et al.*, 2013.

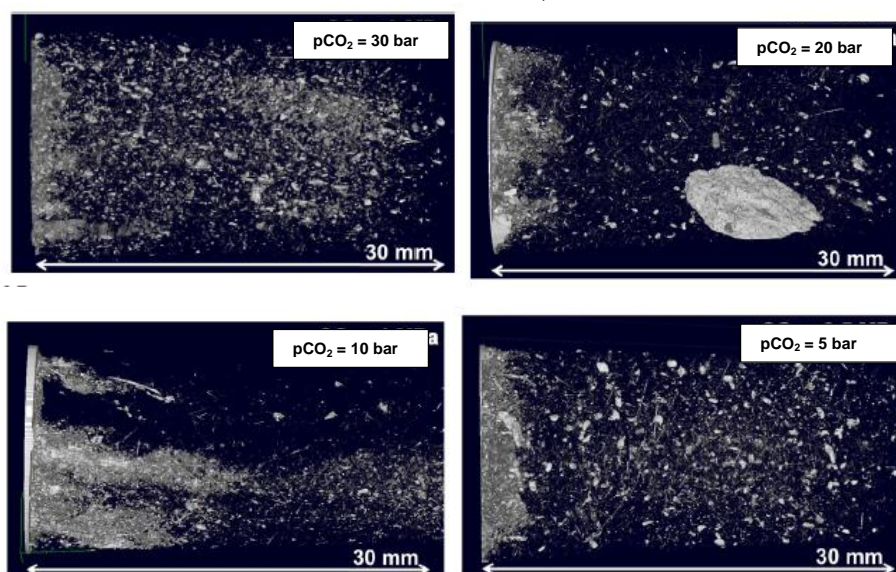


FIGURA 9 – IMAGENS DE MICROTOMOGRAFIA DE RAIOS X PARA AS AMOSTRAS DE ROCHA CÁLCARIO DOLOMÍTICO COM INJEÇÃO DE CO_2 DE 5, 10, 20 E 30 bar. A POROSIDADE ANTES E DEPOIS DA REAÇÃO FOI APRESENTADA NA MESMA IMAGEM. FONTE: SMITH *et al.*, 2013.

2.4 TRANSPORTE REATIVO EM ROCHAS CARBONÁTICAS – MODELAGEM

Diversos modelos matemáticos têm sido propostos com a intenção de descrever e prever os padrões de dissolução observados experimentalmente em rochas carbonáticas, primeiramente com foco na descrição dos *wormholes* em acidificação de matriz e, recentemente, aplicado ao desenvolvimento das tecnologias de EOR com injeção CO₂ e de CCS. As principais abordagens são os modelos de um único *wormhole*, modelos de Rede de Poros e Modelos Contínuos na Escala de Darcy, que serão descritos nos subítens a seguir.

2.4.1 Modelos de um único *wormhole*

A abordagem mais simples é considerar a pré-existência do *wormhole*, considerando cada *wormhole* como um único tubo cilíndrico. Verifica-se o uso desta abordagem nos trabalhos Hung *et al.* (1989); Wang *et al.* (1993); Buijse (1997); Huang *et al.* (1997).

A vantagem destes modelos é a simplicidade para avaliar a transferência de massa e a reação química e correlacionar com números adimensionais. No entanto estes modelos apresentam limitações, pois não conseguem descrever o início de formação de *wormholes* e não são capazes de prever a formação de outros caminhos de dissolução observados experimentalmente, como a dissolução por face e uniforme (PANGA *et al.*, 2005).

2.4.2 Modelos de Rede de Poros

Uma abordagem mais completa consiste em descrever o escoamento e dissolução no meio poroso através de uma rede de poros interconectados por gargantas ou tubos.

Fatt (1956) utilizou pela primeira vez os modelos de rede de poros. O objetivo era obter a permeabilidade intrínseca de meios porosos. Posteriormente,

Hoefner e Fogler (1988), Fredd e Fogler (1999) e Fredd (2000) fizeram o uso de modelos de rede de poros para descrever o transporte reativo em acidificação de matriz.

Considerando uma amostra carbonática como conjunto de tubos cilíndricos (garganta) e poros (esferas), como é apresentado na FIGURA 10, o escoamento monofásico nesta amostra pode ser calculado através da equação de Hagen-Poiseuille:

$$q_{ij,total} = \sum_{k=1}^{N_{garganta}} g_{ij,k} \left(\frac{\Delta P_{ij}}{L_{ij}} \right) \quad (2.6)$$

em que $q_{ij,total}$ é a vazão de fluido que passa pela rede de poros, $N_{garganta}$ é o número total de ligações ou gargantas e $g_{ij,k}$ é a condutância de uma respectiva garganta que conecta um poro i a um poro j , ΔP_{ij} e L_{ij} é a queda de pressão e o comprimento entre os poros i e j , respectivamente. A dissolução do meio poroso neste tipo de modelo é calculada com um incremento nos raios dos tubos, em função da taxa de reação química.

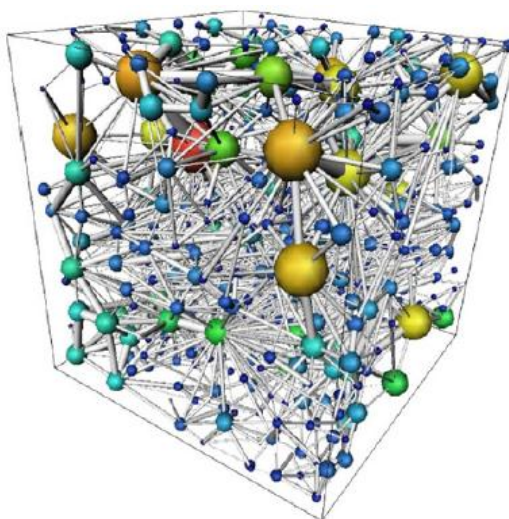


FIGURA 10 – REPRESENTAÇÃO DE UM MODELO DE REDE POROS, AS ESFERAS REPRESENTAM OS POROS E OS TUBOS AS GARGANTAS OU LIGAÇÕES. FONTE: BLUNT (2014).

Atualmente com a evolução na obtenção de imagens tridimensionais, como por exemplo através de microtomografia de raios X, diversos algoritmos podem ser

usados para extrair a rede de poros de uma amostra, como os métodos de varredura multi-orientacional, métodos baseados no diagrama de Voronoi, métodos com identificação do eixo médio e método das bolas máximas (MOSTAGHIMI, 2014).

Os modelos de rede poros, apesar de serem capazes de capturar os diferentes padrões de dissolução observados em acidificação de matriz e taxas ótimas de injeção, ainda apresentam ambiguidades, que estão relacionadas a idealização da morfologia e topologia do meio poroso. Primeiramente, é difícil diferenciar gargantas e poros em algoritmos de extração de redes, e em algumas rochas a geometria dos poros é tão complexa que não se consegue obter uma rede representativa (GOLFIER 2002; DONG, BLUNT, 2009).

2.4.3 Modelos Contínuos na Escala de Darcy

Ao contrário dos modelos de rede, que descrevem a dissolução em escala de poros, os modelos contínuos descrevem o fenômeno na escala de Darcy. Uma comparação entre as diferentes escalas é apresentada na FIGURA 11, logo abaixo.

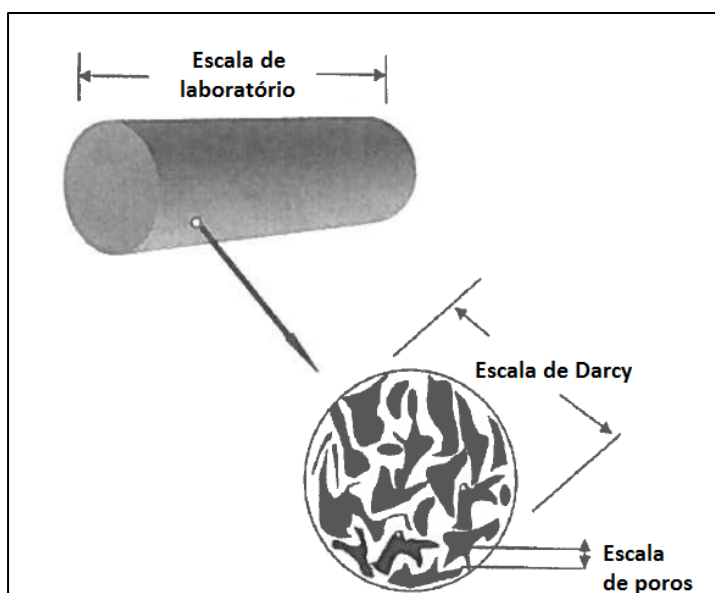


FIGURA 11 – DIFERENTES TAMANHOS DE ESCALAS UTILIZADAS NA MODELAGEM DE DISSOLUÇÃO DE ROCHAS CARBONÁTICAS. FONTE: PANGA *et al.*, 2005.

Os modelos contínuos na Escala de Darcy (MCED) foram desenvolvidos por Liu *et al.* (1997), Chen *et al.* (1997) e Golfier (2002). Esta abordagem se assemelha

à metodologia utilizada para descrever reatores catalíticos heterogêneos, no entanto, realizam o acoplamento entre o escoamento, a dissolução ou precipitação em escala de poros e transferência de massa (PANGA *et al.*, 2005).

Golfier *et al.* (2002, 2004 e 2006), Panga *et al.* (2004 e 2005) e Kalia e Balakotaiah (2007 e 2009) fizeram o uso de MCED para descrever os fenômenos de acidificação de matriz em rochas carbonáticas com a injeção de soluções de HCl. Uma vez que os MCED tem conseguido capturar todos os diferentes padrões de dissolução observados nos processos de acidificação de matriz, Hao *et al.* (2013) aplicaram esta metodologia para injeção de água salgada enriquecida com CO₂ em amostras carbonáticas de calcita e dolomita, de forma a descrever os resultados experimentais obtidos por Smith *et al.* (2013).

De forma geral, a modelagem contínua na escala de Darcy tem a mesma estrutura em todos os trabalhos citados anteriormente, que consiste na resolução das equações de transporte. Para facilitar a exemplificação da metodologia e comparação das abordagens dos diversos autores, a revisão bibliográfica de modelos contínuos foi separada por cada tipo de equação presente nestes modelos.

a) Equação da Continuidade

Considerando o escoamento incompressível e isotérmico de uma única fase fluida em um meio poroso, a conservação da massa ou equação da continuidade tem a seguinte forma:

$$\frac{d\theta}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (2.7)$$

Em que θ é a porosidade, e \mathbf{v} o vetor velocidade de Darcy (velocidade superficial). O primeiro termo da equação contabiliza o efeito de mudança local de volume devido à dissolução ou precipitação sobre o campo de velocidade (PANGA *et al.*, 2005).

b) Equação do movimento: Lei de Darcy ou Darcy-Brinkman

Em 1856 Henry Darcy demonstrou que o escoamento de um único fluido em um meio poroso pode ser descrito pela seguinte equação:

$$\nabla P = -\frac{\mu}{K} \mathbf{v} - \rho \mathbf{g} \quad (2.8)$$

em que P é a pressão, μ é a viscosidade intrínseca do meio, K é a permeabilidade intrínseca, que não depende do fluido, \mathbf{v} o é vetor velocidade, e \mathbf{g} é o vetor aceleração da gravidade.

A equação empírica proposta por Henry Darcy (1856) foi verificada, validada e aprovada para descrever o escoamento em meios porosos extensivamente na literatura. Os trabalhos de Panga *et al.* (2004 e 2005), Kalia e Balakotaiah (2007 e 2009) e Hao *et al.* (2013) fazem uso desta abordagem em seus modelos contínuos de transporte reativo.

No entanto, alguns sistemas apresentam regiões de alta porosidade, com escoamento livre, e alguns cuidados devem ser tomados. Esta característica observada frequentemente no escoamento em rochas carbonáticas, primeiramente devido a grande heterogeneidade e presença de faturas, como também devido à formação de *wormholes*.

Uma proposta alternativa é a equação proposta por Brinkman (1947), também citada na literatura como formulação de Darcy-Brinkman:

$$\nabla P = -\frac{\mu}{K} \mathbf{v} + \mu_e \nabla^2 \mathbf{v} - \rho \mathbf{g} \quad (2.9)$$

em que μ_e é um parâmetro de viscosidade que Brinkman considerou com o mesmo valor de μ . O primeiro termo depois do sinal de igualdade é o mesmo que aparece na equação de Darcy, e o segundo termo depois do sinal da igualdade é análogo ao laplaciano que aparece na equação de Navier-Stokes.

A formulação de Darcy-Brinkman apresenta uma grande vantagem por conseguir representar com uma única equação o escoamento no meio poroso e o escoamento livre (regime de Stokes), sem a necessidade de utilização de parâmetros adicionais para representar as regiões de interface (IZGEC, 2009).

Nos estudos de dissolução de meios carbonáticos através de modelagem contínua, somente se verifica o uso da formulação de Darcy-Brinkman nos trabalhos de Golfier *et al.* (2002, 2004 e 2006).

c) Equação do Transporte de Espécies Químicas

A terceira equação que compõe os modelos contínuos é o balanço de massa de espécies químicas.

$$\frac{\partial(\theta C_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v} C_i) = \nabla \cdot (\theta \mathbf{D}_e \cdot \nabla C_i) + \sum_{j=1}^{NR} \nu_j R_j \quad (2.10)$$

em que C_i de um componente i na fase fluida, \mathbf{D}_e é o tensor dispersão, o índice NR é o número total de reações químicas ν_j é o coeficiente estequiométrico da espécie na reação química j , e R_j é a taxa da reação química j .

O primeiro termo quantifica a variação de concentração da espécie i ao longo do tempo, o segundo termo representa a transferência da espécie i por advecção, o terceiro termo representa a contribuição difusiva para variação na concentração da espécie i e o quarto e último termo representa a geração ou consumo da espécie i devido à reação química.

d) Leis constitutivas para variação de propriedades petrofísicas

Uma característica dos sistemas de acidificação de matriz ou injeção de CO_2 em meios carbonáticos é que as propriedades petrofísicas do meio poroso (a saber porosidade, permeabilidade e área superficial específica) frequentemente sofrem alterações, devido às reações químicas de dissolução ou precipitação de minerais. Assim, para completar o fechamento dos modelos contínuos, leis constitutivas precisam ser definidas (CIVAN, 2009).

A variação de porosidade pode ser calculada diretamente a partir do volume de sólidos dissolvidos ou precipitados. Assim, a variação de porosidade é calculada diretamente como função da taxa de reação química:

$$\frac{d\theta}{dt} = \sum_{m=1}^{m=NM} \nu_m R_m V_m \quad (2.11)$$

em que o subscrito m representa um mineral qualquer presente na amostra, ν é o coeficiente estequiométrico, sendo positivo em caso de dissolução e negativo em caso de precipitação, R_m é a taxa de dissolução ou precipitação do mineral m e V_m é o volume molar do mineral m.

Para contabilizar a variação de permeabilidade ao longo do tempo, Panga *et al.* (2004) propuseram uma modificação na equação de Carman-Kozeny, EQUAÇÃO (2.3) resultando em:

$$K_t = K_0 \frac{\theta_t}{\theta_0} \left(\frac{\theta_t(1 - \theta_0)}{\theta_0(1 - \theta_t)} \right)^\beta \quad (2.12)$$

em que os subscritos 0 e t representam o instante inicial e atual, respectivamente. O parâmetro β é um parâmetro que depende da amostra, e para valor 1 retorna à equação de Carman-Kozeny. Panga *et al.* (2004) realizaram um estudo da variação deste parâmetro sobre o processo de acidificação e determinaram que ele deve ser ajustado experimentalmente.

A variação de área superficial específica é um parâmetro que interfere diretamente na taxa de reação química. Nos modelos Carman-Kozeny modificados, a variação de área superficial específica é calculada por:

$$S_t = S_0 \frac{\theta_t}{\theta_0} \sqrt{\frac{K_0 \theta_t}{K_t \theta_0}} \quad (2.13)$$

Hao *et al.* (2013), em seus estudos de injeção de água salgada enriquecida com CO₂ utilizam uma lei de potência para contabilizar a variação de permeabilidade em seus modelos contínuos, baseando-se nos trabalhos de Civan (2001):

$$K_t = K_0 \left(\frac{\theta_t}{\theta_0} \right)^n \quad (2.14)$$

O parâmetro n foi ajustado para cada amostra analisada, resultando em valores entre 3 e 12. Estes valores foram ajustados de forma empírica, e que para amostras semelhantes apresentam uma grande faixa de variação.

Para contabilizar o efeito da variação de área superficial específica de cada mineral (calcita ou dolomita neste caso), Hao *et al.* (2013) utilizaram a seguinte equação:

$$S_{t,m} = S_0 \left(\frac{\theta_t}{\theta_0} \right)^{2/3} \left(\frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_0} \right)^{2/3} \quad (2.15)$$

em que ε representa a fração volumétrica de um mineral qualquer m da amostra e $S_{t,m}$ é a área superficial específica do mineral m (NOIRIEL *et al.*, 2009).

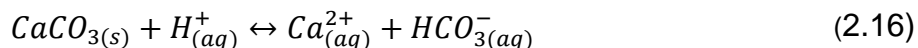
e) Taxas de Reações Químicas

Como se pode observar nos resultados experimentais apresentados anteriormente, as reações químicas de dissolução ou precipitação tem um efeito direto sobre o escoamento em rocha carbonáticas, uma vez que impactam na variação de propriedades como porosidade, permeabilidade e área superficial específica.

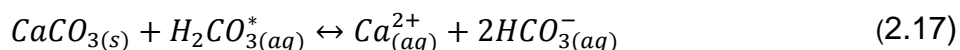
O primeiro estudo da cinética de dissolução / precipitação de calcita devido à presença de CO_2 foi realizado por Plummer *et al.* (1978). Seus experimentos foram conduzidos em um reator de batelada com controle de pH, pressão de CO_2 e temperatura, permitindo avaliar o efeito dessas variáveis sobre a cinética de dissolução. Posteriormente Chou *et al.* (1989) realizaram testes semelhantes aos de Plummer *et al.* (1978), no entanto utilizaram um reator de leito fluidizado e fizeram testes somente na temperatura de 25 °C.

Ambos os trabalhos relatados comprovaram que a dissolução de calcita pode ser descrita como um processo de três reações simultâneas:

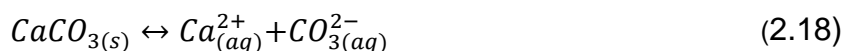
1. Para regiões de baixo pH e baixa pressão de CO_2 a taxa de reação de dissolução é dependente da concentração de H^+ , de acordo com a seguinte reação:



2. Para regiões de pH moderado e alta pressão de CO_2 a taxa é dependente da concentração de CO_2 dissolvido, representado pela reação³:



3. Para regiões próximas de pH neutro e concentração baixa de CO_2 , a taxa independe da composição da fase aquosa, sendo representada pela dissociação ou hidrólise de calcita:



A partir destas etapas, pode-se escrever a taxa de reação química global através da teoria dos estados de transição:

$$R = S(k_{\text{H}^+}a_{\text{H}^+} + k_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}a_{\text{H}_2\text{CO}_3^*} + k_n) \left(1 - \frac{a_{\text{Ca}^{2+}}a_{\text{CO}_3^{2-}}}{K_{eq}} \right) \quad (2.19)$$

Em que k_{H^+} , $k_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}$ e k_n são as constantes cinéticas da taxa de dissolução, a_{H^+} , $a_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}$, $a_{\text{Ca}^{2+}}$ e $a_{\text{CO}_3^{2-}}$ são as atividades do íon hidrogênio, CO_2 dissolvido, íon cálcio e íon carbonato, respectivamente, K_{eq} é a constante de equilíbrio de dissociação de calcita em meio aquoso e S a área superficial específica. O numerador do último termo também é conhecido como produto da atividade iônica (IAP). Quando este termo é menor que K_{eq} observa-se a dissolução, quando este termo é maior que a K_{eq} , observa-se a precipitação, uma vez que o sinal da taxa se altera.

³ H_2CO_3^* é uma representação comumente usada na literatura para soma de concentração de CO_2 e H_2CO_3 dissolvido em solução aquosa (CHOU *et al*, 1989).

Plummer *et al.* (1978) e Chou *et al.* (1989) obtiveram resultados semelhantes para temperaturas de 25 °C, e a K_{eq} calculada a partir das constantes cinéticas para ambos os trabalhos ficou consistente, se comparada a dados termodinâmicos.

Li *et al.* (2008) realizaram experimentos de injeção de CO₂ dissolvido em solução de NaCl em um único microporo de calcita. Estes autores utilizaram em seus modelos a cinética proposta por Plummer *et al.* (1978), e os valores de constante cinética obtidos por Chou (1989). Os resultados obtidos comprovaram que este modelo cinético permite descrever com precisão a concentração de Ca²⁺ na saída do poro.

Nos estudos de acidificação de matriz com modelos contínuos as cinéticas de dissolução frequentemente são simplificadas, uma vez que consideram uma cinética de primeira ordem e soluções ideais (HAO *et al.*, 2013).

O único trabalho que utiliza uma abordagem mais rigorosa é o de Hao *et al.* (2013), com a modelagem contínua da injeção de água salgada enriquecida com CO₂ em rochas carbonáticas. Estes autores consideraram em seus modelos a ocorrência de 10 reações de equilíbrio e duas cinéticas baseadas na teoria dos estados de transição (uma para dissolução/precipitação de calcita e outra para dolomita). Além disso, utilizaram o modelo de Debye–Hückel estendido para o coeficiente de atividade no cálculo das taxas cinéticas. A cinética utilizada é semelhante ao modelo de Plummer *et al.* (1978). No entanto desconsideraram o segundo termo ($k_{H_2CO_3^*} = 0$) e preferiram ajustar k_{H^+} e k_n a partir dos resultados obtidos por Smith *et al.* (2013).

f) Métodos Numéricos

Do ponto de vista matemático, os modelos contínuos na escala de Darcy nada mais são do que sistemas de equações diferenciais parciais e ordinárias, com algumas equações algébricas de fechamento. Desta forma, um método numérico precisa ser utilizado para substituir as derivadas existentes por expressões algébricas que envolvem a função incógnita (JIANG, 2011).

O primeiro passo para transformar as equações diferenciais em equações algébricas é a discretização do domínio de cálculo, ou seja, a transformação de uma geometria contínua em pequenos volumes de controle ou elementos.

A forma como será feita as aproximações das derivadas sobre a malha obtida após a discretização é o que define o método numérico empregado. Três métodos numéricos são tradicionalmente utilizados na resolução de modelos contínuos: Método das Diferenças Finitas (MDF), Método dos Elementos Finitos (MEF) e Método dos Volumes Finitos (MVF).

O MDF é o método mais simples e mais antigo, a ideia central é substituir as derivadas nas equações de transporte diretamente por diferenças finitas. A vantagem do MDF é sua simplificada e poder de acurácia dos resultados. No entanto, para geometrias complexas sua aplicação se torna difícil (MALISKA, 1995).

Já o MEF é capaz de resolver as equações diferenciais parciais em geometrias complexas, o que torna interessante para aplicações de CCS. Este método, em termos gerais, consiste em representar as equações diferenciais parciais em um sistema aproximado de equações diferenciais ordinárias.

O MVF difere dos dois anteriores devido a suas propriedades conservativas, Este método é baseado na resolução numérica das equações de transporte na sua forma integral, em que os termos divergentes são convertidos por integrais de superfície. Assim, pode-se dizer que o MVF realiza balanços de propriedades como massa, quantidade de movimento e energia em cada volume de controle da malha. Estas características tornaram o MVF o método mais aplicado em Dinâmica de Fluidos Computacional, por apresentar melhor estabilidade e convergência nos resultados para este tipo de problema. Assim como MEF, o MVF permite a resolução das equações em domínios complexos, permitindo o uso de malhas não estruturadas (MALISKA, 1995).

2.5 MOTIVAÇÃO

O estudo de injeção de CO₂ em reservatórios, e especificamente, em rochas carbonáticas é importante por questões ambientais e econômicas. Um exemplo disso é a exploração de petróleo na camada Pré-Sal no Brasil, em que os grandes

volumes de CO_2 associados ao gás precisam ser injetados novamente ao reservatório, sendo a opção mais viável, e que se for corretamente empregada, pode contribuir para uma recuperação extra de óleo.

Os reservatórios carbonáticos já apresentam uma complexidade natural, devido à presença de heterogeneidade em diversas escalas, sendo difícil a descrição do escoamento nestes sistemas. As tecnologias de WAG e CCS adicionam ao problema o transporte reativo de CO_2 , que pode provocar alterações profundas e permanentes, com a formação de diferentes padrões de dissolução e *wormholes*, e que podem se propagar e impactar o volume de CO_2 que pode ser armazenado em escala global no reservatório.

Diante deste cenário, verifica-se a importância de métodos matemáticos, que mesmo que apresentando previsões razoáveis, podem trazer entendimentos e perspectivas, além de permitirem simular condições operacionais que não podem ser facilmente realizadas em escala de laboratório.

Entre os principais modelos matemáticos que se propõe a prever a formação dos diferentes caminhos de dissolução em rochas carbonáticas, destacam-se os Modelos Contínuos na Escala de Darcy (MCED's), que já foram comprovados em trabalhos anteriores serem capazes de capturar os diferentes padrões de dissolução observados experimentalmente. A tabela a seguir compara as características dos principais modelos contínuos apresentados na literatura com o modelo proposto neste presente trabalho.

Ao analisar a TABELA 2 observa-se que a maioria dos resultados apresentados na literatura com modelos contínuos na escala de Darcy são destinados a tecnologia de acidificação de matriz com soluções de HCl, e portanto, não consideram a presença de CO_2 , utilizam cinéticas de primeira ordem e consideram a solução aquosa como ideal.

TABELA 2 – COMPARAÇÃO ENTRE OS PRINCIPAIS TRABALHOS DA LITERATURA SOBRE MODELAGEM CONTÍNUA NA ESCALA DE DARCY PARA O ESCOAMENTO REATIVO EM ROCHAS CARBONÁTICAS E O PRESENTE TRABALHO. FONTE: O AUTOR.

Trabalhos	Fluido de injeção	Modelagem do escoamento	Cinética	Método numérico

Golfier <i>et al.</i> (2002, 2004 e 2006)	Solução de HCl	Darcy-Brinkman	Simplificada	MVF
Panga <i>et al.</i> (2004, 2006)	Solução de HCl	Darcy	Simplificada	MVF
Kalia e Balakotaiah (2007 e 2009)	Solução de HCl	Darcy	Simplificada	MVF
Ratankar <i>et al.</i> (2013)	Solução de HCl	Darcy	Simplificada	MVF
Hao <i>et al.</i> (2013)	Água Salgada com CO ₂ dissolvido	Darcy	Completa	MDF
Presente trabalho	Água Salgada com CO₂ dissolvido	Darcy-Brinkman	Completa	MVF

O trabalho de Hao *et al.* (2013) difere dos demais por ser o primeiro trabalho relevante sobre modelos contínuos preditivos da injeção de CO₂ e por utilizar uma cinética completa, considerando o efeito de vários componentes químicos, além de considerarem a não idealidade na solução aquosa. No entanto, utilizam a equação de Darcy para descrever o escoamento. A utilização da Formulação de Darcy-Brinkman permite descrever melhor o escoamento livre, em fraturas e *wormholes*.

Além disso, Hao *et al.* (2013) utilizaram o MDF para resolução das equações diferenciais parciais. O uso do MVF em vez do MDF, devido a sua característica conservativa, pode trazer melhores resultados em termos de estabilidade e convergência, e consequentemente oferecerem melhor acurácia nos resultados e menor tempo computacional.

3 MÉTODOS COMPUTACIONAIS

Para a realização de todas as simulações deste trabalho, optou-se por utilizar o simulador comercial de CFD Ansys Fluent ®. Esta escolha se deu por três motivos:

- O uso do MVF para discretização das equações, e todas as ferramentas numéricas já implementadas para resolução das equações da continuidade, do movimento e balanço de massa das espécies em meios porosos.
- Possibilidade de utilização de sub-rotinas em linguagem C, chamadas de *User Defined Functions* (UDF's). Estas ferramentas foram importantes para permitir a leitura de perfil de porosidade inicial, implementação da equação diferencial de variação de porosidade e outras equações algébricas, como cálculo de coeficiente de atividade, cinética de reações químicas variação de permeabilidade e etc.
- Utilização de outras ferramentas do pacote Ansys, como o software ICEM CFD ® para geração das malhas e CFD-Post ® para pós-processamento dos dados e análise de resultados.

As simulações foram realizadas em paralelo, dividida em 12 partições, em um computador Intel ® Core™ i7 CPU x 980 @ 3,33 GHz de 12M. As etapas geração de malha, pré-processamento e pós-processamento foram realizadas na mesma máquina.

4 MODELO MATEMÁTICO

O modelo contínuo empregado nas simulações com o Ansys Fluent ® corresponde à resolução das equações de balanço da massa, da quantidade de movimento, de massa das espécies químicas, além de equações de fechamento, como a variação de permeabilidade, porosidade, coeficiente de atividade, taxa de reações químicas e área superficial específica ao longo do tempo.

A seguir serão apresentadas as equações que já se encontravam implementadas no Ansys Fluent ® e outras que precisaram ser desenvolvidas através de (UDF's) para completar a descrição do fenômeno.

4.1 EQUAÇÃO DA CONTINUIDADE

Para o escoamento em um meio com porosidade variável, a equação da conservação da massa para um fluido incompressível, ou equação da continuidade é representada pela EQUAÇÃO (2.7). O simulador Ansys Fluent ® já apresenta a equação implementada neste formato.

4.2 EQUAÇÃO DO BALANÇO DA QUANTIDADE DE MOVIMENTO

A queda de pressão em meios porosos submetidos a baixas vazões é contabilizada no Ansys Fluent ® com a adição da resistência que o sólido impõe ao escoamento nas equações de Navier-Stokes.

Desta forma, a equação do balanço de quantidade de movimento para meios porosos em regime laminar tem a seguinte forma:

$$\frac{d(\rho v)}{dt} + \nabla \cdot (\rho v v) = -\nabla P + \mu \nabla^2 v + \rho g - \frac{\mu}{K} v \quad (4.1)$$

O último termo representa resistência viscosa ou termo de Darcy, e o segundo termo depois do sinal de igualdade representa o termo de Stokes. Uma vez que estes sistemas escoam em baixas velocidades, o segundo termo antes do sinal de igualdade acaba tendo pequena influência, e esta formulação se reduz à equação de Darcy-Brinkman, EQUAÇÃO (2.9).

4.3 CINÉTICA E REAÇÕES QUÍMICAS

Para descrever a dissolução/precipitação de calcita na metodologia proposta, utilizou-se a formulação de três reações paralelas (2.16), proposta por Plummer *et al.* (1978), uma vez que ela forneceu bons resultados para descrever os experimentos de Li *et al.* (2008), conforme discutido no capítulo 2.

Descrevendo a cinética destas reações em termo da Teoria dos Estados de Transição, a taxa global de reação é definida pela equação (3.17).

Para o cálculo das constantes cinéticas na temperatura de 60°C, utilizou-se a equação de Arrhenius:

$$k_i = B_i e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right)} \quad (4.2)$$

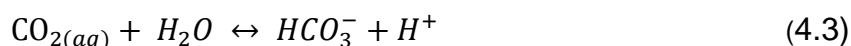
em que B_i é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação, T é a temperatura em Kelvin e R é a constante universal dos gases. Conforme é apresentando na tabela a seguir, o valor dos parâmetros de Arrhenius foram obtidos a partir do acervo de parâmetros cinéticos para modelagem geoquímicas compilado por Palandri e Kharaka (2004).

TABELA 3 – CONSTANTES CINÉTICAS DA TAXA DE DISSOLUÇÃO / PRECIPITAÇÃO DE CALCITA. FONTE PALANDRI E KHARAKA (2004).

	B_i (mol.m ⁻² .s ⁻¹)	E_a (kJ.mol ⁻¹)
k_{H^+}	0,501	14,4
$k_{H_2CO_3^*}$	3,31x10 ⁻⁴	35,4
k_n	1,55x10 ⁻⁶	23,5

4.3.1 Reações Adicionais

Uma vez que a cinética apresentada anteriormente depende de espécies químicas iônicas, que em solução podem formar uma série de outras espécies, reações de complexação adicionais precisam ser incluídas no sistema multicomponente. Foram consideradas as reações químicas mais relevantes, baseando-se no modelo proposto por Li *et al.* (2008), apresentadas a seguir.



4.4 BALANÇO DE MASSA DAS ESPÉCIES QUÍMICAS NA FASE FLUIDA

Ao considerar os sistema multicomponente em que ocorrem as reações apresentadas anteriormente, totalizam-se quatorze espécies químicas na fase fluida, o que resultaria na resolução de treze equações de balanço de massa de espécies químicas⁴.

A resolução deste sistema multicomponente nesta forma (treze equações) seria inconveniente por dois motivos: primeiramente seriam necessários parâmetros cinéticos para todas as reações, que não estão disponíveis nas principais base de dados e precisariam ser levantados experimentalmente, e segundo que a resolução

⁴ A concentração de uma das espécies pode ser obtida através do somatório de frações mássicas.

de treze equações de transporte no formato da equação (2.10) consumiria uma parcela grande da capacidade computacional de simulação numérica.

Por outro lado, se for considerado que as reações adicionais (4.3) a (4.11) são suficientemente rápidas se comparadas ao transporte das espécies, pode-se admitir que estas reações estão em equilíbrio local em cada elemento de volume do sistema. Reações estão em equilíbrio quando a energia livre de Gibbs é mínima, e nesta condição, existe uma relação entre reagentes e produtos definido na forma vetorial por (SMITH *et al.*, 2007):

$$\mathbf{S}_e \log \mathbf{a} = \log \mathbf{k} \quad (4.12)$$

Em que \mathbf{S}_e é a matriz de coeficientes estequiométricos, que tem a dimensão do número total de espécies N_e versus o número de reações de equilíbrio N_{re} , \mathbf{a} é o vetor de atividade das espécies e \mathbf{k} é o vetor de constantes de equilíbrio das reações.

Ao adicionar ao modelo as relações na forma da EQUAÇÃO (4.12) se reduz o número de equações de transporte de espécies químicas. Para o sistema relatado, com quatorze espécies e nove reações de equilíbrio, é necessário a resolução de apenas quatro equações de transporte.

Rescrevendo a equação do balanço de massa das espécies químicas (2.10) para um sistema com reações cinéticas e de equilíbrio, tem-se:

$$\frac{\partial(\theta c)}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{vc}) = \nabla \cdot (\theta D \cdot \nabla c) + \mathbf{S}_e^t \mathbf{R}_e + \mathbf{S}_c^t \mathbf{R}_c \quad (4.13)$$

em que termo \mathbf{S}_e é a matriz de coeficientes estequiométricos para as reações de equilíbrio, \mathbf{R}_e é a taxa das reações de equilíbrio, \mathbf{S}_c é a matriz de coeficientes estequiométricos para as reações cinéticas e \mathbf{R}_c é a taxa das reações cinéticas.

Uma vez que as reações de equilíbrio são instantâneas, o termo $\mathbf{S}_e \mathbf{R}_e$ precisa ser eliminado e, para este propósito, a equação (4.13) é multiplicada por uma matriz \mathbf{U} , para satisfazer a seguinte condição:

$$\mathbf{U} \mathbf{S}_e^t \mathbf{R}_e = \mathbf{0} \quad (4.14)$$

Ao realizar esta operação, a equação (4.13) se reduz a seguinte expressão:

$$\frac{\partial(\theta \mathbf{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\theta v \mathbf{u}) = \nabla \cdot (\theta D \cdot \nabla \mathbf{u}) + \mathbf{U} \mathbf{S}_c^t \mathbf{R}_c \quad (4.15)$$

Em que:

$$\mathbf{u} = \mathbf{U} \mathbf{c} \quad (4.16)$$

e \mathbf{u} é chamado de vetor de concentrações analíticas totais, que representam uma combinação linear entre espécies primárias e secundárias.

Os coeficientes da matriz \mathbf{U} são calculados pelo método de eliminação de Gauss-Jordan, e como proposto por Steefel e MacQuarrie (1996), resulta-se na seguinte equação recorrente:

$$\mathbf{U} = [\mathbf{I}_{N_e - N_{re}} | -\mathbf{S}_1^t (\mathbf{S}_2^t)^{-1}] \quad (4.17)$$

em que $\mathbf{I}_{N_e - N_{re}}$ é a matriz identidade com dimensões $N_e - N_{re}$, \mathbf{S}_1 é a matriz de coeficientes estequiométricos das reações de equilíbrio das espécies primárias e \mathbf{S}_2 é a matriz de coeficientes estequiométricos das reações de equilíbrio das espécies secundárias. As espécies primárias, que totalizam $N_e - N_{re}$ espécies, são escolhidas em ordem decrescente de concentração, para garantir uma maior estabilidade ao método numérico de resolução das equações de transporte (SAALTINK; 1998).

Esta metodologia tem sido relatada na literatura como descrição canônica para modelo de transporte reativo misto (cinética e equilíbrio). Mais detalhes podem ser verificados no trabalho de Saltink (1998).

Para exemplificar melhor a aplicação do método, a seguir será descrito a obtenção de parâmetros da matriz \mathbf{U} para o modelo de transporte reativo do presente trabalho. Considerando as reações representadas nas (4.2) (4.11) e escolhendo as espécies CO_2 , Ca^{2+} , HCO_3^- , Cl^- e H_2O como espécies primárias, tem-se a seguinte matriz de coeficientes estequiométricos para as reações de equilíbrio:

$$S_e = [S_1 | S_2] = \begin{bmatrix} & CO_{2(aq)} & Ca^{2+} & HCO_3^- & Cl^- & H_2O & H^+ & CaHCO_3^+ & CaCO_{3(aq)} & CO_3^{2-} & OH^- & CaCl_{2(aq)} & CaCl^+ & HCl_{(aq)} & CaOH^+ \\ R1 & -1 & 0 & 1 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ R2 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ R3 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ R4 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ R5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ R6 & 0 & 1 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ R7 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ R8 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ R9 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (4.18)$$

em que as linhas R1 a R9 representam as reações de equilíbrio do sistema, as cinco primeiras colunas representam os coeficientes estequiométricos das espécies primárias, e as nove colunas subsequentes os coeficientes estequiométricos das espécies secundárias.

Ao aplicar a equação (4.17), tem-se os seguintes coeficientes para matriz **U**:

$$U = \begin{bmatrix} & CO_{2(aq)} & Ca^{2+} & HCO_3^- & Cl^- & H_2O & H^+ & CaHCO_3^+ & CaCO_{3(aq)} & CO_3^{2-} & OH^- & CaCl_{2(aq)} & CaCl^+ & HCl_{(aq)} & CaOH^+ \\ u_1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 1 & -1 \\ u_2 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ u_3 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 1 & 2 & 2 & 1 & 0 & 0 & -1 & 1 \\ u_4 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 1 & 1 & 0 \\ u_5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (4.19)$$

E o vetor de concentrações analíticas totais se torna:

$$u = Uc = \begin{bmatrix} C_{CO_{2(aq)}} + C_{H^+} - C_{CaCO_{3(aq)}} - C_{CO_3^{2-}} - C_{OH^-} + C_{HCl_{(aq)}} - C_{CaOH^+} \\ C_{Ca^{2+}} + C_{CaHCO_3^+} + C_{CaCO_{3(aq)}} + C_{CaCl_{2(aq)}} + C_{CaCl^+} + C_{CaOH^+} \\ C_{HCO_3^-} - C_{H^+} + C_{CaHCO_3^+} + 2C_{CaCO_{3(aq)}} + 2C_{CO_3^{2-}} + C_{OH^-} - C_{HCl_{(aq)}} + C_{CaOH^+} \\ C_{Cl^-} + C_{CaCl_{2(aq)}} + C_{CaCl^+} + C_{HCl_{(aq)}} \\ C_{H_2O} + C_{OH^-} + C_{CaOH^+} \end{bmatrix} \quad (4.20)$$

Assim, ao invés de solucionar as equações de transporte diretamente para as espécies, resolve-se para as concentrações analíticas totais, juntamente com a EQUAÇÃO (4.12), e obtém-se a concentração de todas as espécies do sistema. Uma descrição detalhada do método numérico para integrar todas estas equações será apresentando adiante.

As equações para cálculo das constantes de equilíbrio das reações são apresentadas na TABELA 4. Procurou-se utilizar equações disponíveis na literatura

que permitissem a obtenção das constantes em função da temperatura, de forma a deixar os códigos implementados mais flexíveis para trabalhos posteriores. Utilizou-se os dados disponíveis no software livre de modelagem geoquímica PHREEQC, do Serviço Geológico dos Estados Unidos para as constantes que apresentavam os parâmetros para cálculo em função da temperatura. Para as constantes que não estavam disponíveis no PHREEQC, utilizou-se os valores a 60 °C, disponíveis no trabalho de Shock e Helgeson (1988).

TABELA 4 – EQUAÇÕES PARA CÁLCULO DAS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO DAS REAÇÕES.

Número da Reação	Equação para cálculo da constante de equilíbrio	Fonte
(4.3)	$\log K_{eq}(T) = -356,3094 - 0,06091964 T + \frac{21834,37}{T} + 126,8339 \log(T) - \frac{1684915}{T^2}$	(PARKHURST, APPELO; 2013)
(4.4)	$\log K_{eq}(T) = -1209,12 - 0,31294045 T + \frac{34765,05}{T} + 478,782 \log(T)$	(PARKHURST, APPELO; 2013)
(4.5)	$\log K_{eq}(T) = 1336,6191 + 0,33196849 T - \frac{40664,54}{T} - 524,74361 \log(T) + \frac{563713,9}{T^2}$	(PARKHURST, APPELO; 2013)
(4.6)	$\log K_{eq}(T) = 107,887 + 0,03252849 T - \frac{5151,79}{T} - 38,92561 \log(T) + \frac{563713,9}{T^2}$	(PARKHURST, APPELO; 2013)
(4.7)	$\log K_{eq}(T) = 283,971 + 0,05069842 T - \frac{13323,0}{T} - 102,24447 \log(T) + \frac{1119669,0}{T^2}$	(PARKHURST, APPELO; 2013)
(4.8)	$\log K_{eq}(T = 333,15 K) = 0,603$	(SHOCK, HELGESON; 1988)
(4.9)	$\log K_{eq}(T = 333,15 K) = 0,6674$	(SHOCK, HELGESON; 1988)
(4.10)	$\log K_{eq}(T = 333,15 K) = -0,70$	(SHOCK, HELGESON; 1988)
(4.11)	$\log K_{eq}(T = 333,15 K) = -1,49$	(SHOCK, HELGESON; 1988)
(2.18)	$\log K_{eq}(T) = -171,9065 - 0,077993 T + \frac{2839,319}{T} + 71,595 \log(T)$	(PARKHURST, APPELO; 2013)

4.5 BALANÇO DE MASSA NA FASE SÓLIDA

A variação da massa de sólidos ao longo do tempo pode ser calculada diretamente através da EQUAÇÃO (2.11), que representa a variação de porosidade em função da taxa de reação de dissolução / precipitação. Como foi considerado que a rocha em estudo é composta somente por calcita, a variação de porosidade é calculada por:

$$\frac{d\theta}{dt} = -V_{CaCO_3} R_{CaCO_3} \quad (4.21)$$

em que V_{CaCO_3} e R_{CaCO_3} representam o volume molar e a taxa de dissolução/precipitação de calcita, respectivamente. Nota-se que para uma taxa negativa, tem-se a dissolução e um incremento de porosidade, e para uma taxa positiva, tem-se a precipitação, contabilizando uma diminuição de porosidade.

A resolução desta equação diferencial ordinária não se encontrava implementada no software Ansys Fluent ®. No entanto, o software tem uma opção de incluir equações de transporte adicionais, que são chamadas de *User-Defined Scalars* (UDS's). Uma vez que esta equação não apresenta termo difusivo e nem convectivo, foi necessário implementar somente a parte temporal (primeiro termo de equação), que foi realizada pela UDF chamada *DEFINE UDS STEADY*, e o termo fonte, depois do sinal de igualdade, através da *UDF DEFINE SOURCE*.

Após ser compilada a UDS, a equação fica disponibilizada na interface gráfica, e pode-se definir critérios de convergência semelhante as outras equações que já estão incluídas no software, como a equação de continuidade e de momento.

4.6 EQUAÇÕES DE FECHAMENTO

Juntamente com as equações fundamentais de balanço, equações adicionais, para determinar parâmetros que serão incorporados as equações de transporte precisam ser contempladas no modelo para fechamento do problema. As equações de fechamento incluem a atividade das espécies químicas, a solubilidade do CO₂ em meio aquoso e as constantes de equilíbrio.

4.6.1 Atividade das espécies químicas

Para espécies em solução aquosa, a concentração e atividade estão relacionadas entre si por:

$$\log \mathbf{a} = \log \boldsymbol{\gamma}(\mathbf{c}) + \log \mathbf{c} \quad (4.22)$$

em que $\boldsymbol{\gamma}$ é o vetor de coeficiente de atividades das espécies, que depende da concentração de todas as espécies, e \mathbf{c} é o vetor de concentração.

Para soluções diluídas, isto é, com baixas concentrações de íons em solução, admite-se o comportamento ideal, e o coeficiente de atividade pode ser aproximado a unidade. No entanto, as soluções aquosas envolvidas nos processos de CCS apresentam uma elevada concentração de eletrólitos. Diante disso, utilizou-se a equação B-dot, que é uma modificação realizada sobre a equação de Debye-Hückel estendida para representar soluções não ideais com alta concentração de NaCl, descrita por:

$$\log \gamma = \frac{-A_{DH} z_e^2 \sqrt{I}}{1 + B_{DH} \alpha \sqrt{I}} + bI \quad (4.23)$$

em que γ é o coeficiente de atividade, z_e é a carga do íon, A_{DH} e B_{DH} são parâmetros de Debye-Hückel, I é a força iônica, α é o raio do íon e b é o parâmetro B-dot. Ao desconsiderar o último termo da equação (4.23), tem-se a equação de Debye-Hückel estendida (BANDYOPADHYAY, 2014).

Os parâmetros Debye-Hückel em função da temperatura podem ser calculados em termos das seguintes correlações (SHOCK, HELGESON; 1988):

$$A_{DH} = 0,4883 + 8,074 \cdot 10^{-4} T \quad (4.24)$$

$$B_{DH} = 3,241 \cdot 10^{10} + 1,6 \cdot 10^7 T \quad (4.25)$$

A força iônica representa uma medida da concentração de íons em solução, e é calculada pela seguinte equação:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=ne} z_i^2 C_i \quad (4.26)$$

em que C_i é a concentração de um íon i em solução, z_i é a carga do íon i e ne é o número total de íons em solução.

Os parâmetros de todos os íons envolvidos no presente trabalho são apresentados na TABELA 5. Estes parâmetros foram obtidos a partir da base de dados do software livre de modelagem geoquímica PHREEQC do Serviço Geológico dos Estados Unidos.

TABELA 5 – PARÂMETROS DOS ÍONS PARA CÁLCULO DO COEFICIENTE DE ATIVIDADE ATRAVÉS DA EQUAÇÃO B-DOT. FONTE: PARKHURST E APPELO (2013).

Íon	a (x10 ¹⁰ m)	b
H ⁺	9	0
Ca ²⁺	5	0,165
HCO ₃ ⁻	5,4	0
Cl ⁻	3,5	0,015
CaHCO ₃ ⁺	5,4	0
OH ⁻	3,5	0
CO ₃ ²⁻	5,4	0
CaCl ⁺	2,31	0
CaOH ⁺	2,31	0

O coeficiente de atividade para o CO₂ dissolvido em solução aquosa é calculado através da equação de Drumond (1981), que é uma função da temperatura e da força iônica, segundo a seguinte equação:

$$\ln \gamma_{CO_2} = (-1,0312 + 0,0012806T + \frac{255,9}{T})I - (0,4445 - 0,001606T) \frac{I}{I+1} \quad (4.27)$$

4.6.2 Solubilidade do CO₂ em solução aquosa a altas pressões

Uma vez que o CO₂ foi introduzido no meio poroso dissolvido em solução aquosa, é necessário calcular a solubilidade em função das pressões a serem avaliadas. Para este fim, considerou-se que CO₂ estava em equilíbrio termodinâmico com a solução salina, e nesta condição, a solubilidade pode ser obtida por:

$$m_{CO_2} = K_{CO_2} \frac{\phi P}{\gamma_{CO_2}} \quad (4.28)$$

em que m_{CO_2} é a solubilidade do CO₂ em solução, K_{CO_2} é a constante de equilíbrio, ϕ é o coeficiente de fugacidade e γ_{CO_2} é o coeficiente de atividade.

A constante de equilíbrio pode ser calculada em função da temperatura através da equação a seguir, disponibilizada no software PHREEQC (PARKHURST, APPELO; 2013):

$$\log K_{CO_2}(T) = 108,3865 + 0,01985076T - \frac{6919,53}{T} - 40,45154 \log(T) + \frac{669365}{T^2} \quad (4.29)$$

O coeficiente de fugacidade do CO₂ em função da temperatura e pressão foi obtido a partir da Equação de Peng e Robinson (1976). Os valores obtidos são apresentados na tabela seguinte.

TABELA 6 – COEFICIENTES DE FUGACIDADE DO CO₂ EM FUNÇÃO DA PRESSÃO E TEMPERATURA. FONTE: O AUTOR.

Temperatura \ Pressão	60 atm	100 atm
60 °C	0,7821	0,6538
100 °C	0,8508	0,7652

4.6.3 Variação de permeabilidade e área superficial específica

Utilizou-se a equação de Carman-Kozeny modificada para cálculo da permeabilidade e área superficial específica ao longo do tempo, representadas pelas equações (2.12) e (2.13), respectivamente.

4.7 ESTRATÉGIA DE SOLUÇÃO NUMÉRICA

A FIGURA 12 apresenta o algoritmo de solução numérica empregado para resolução do modelo matemático proposto.

O primeiro código que é executado, assim que o Ansys Fluent® é iniciado, é a *UDF init_before*. Nesta UDF, primeiramente são calculadas as constantes de equilíbrio e constantes cinéticas em função da temperatura. Em seguida calcula-se a solubilidade de CO₂ para a pressão e pH estipulado e o vetor de concentrações analíticas totais na entrada.

No próximo passo, o usuário executa a UDF *names*, que vai atribuir nomes apropriados para as variáveis de usuário.

Em seguida, o usuário executará a UDF *read_EMCT*, que fará a leitura da distribuição de porosidade inicial da amostra, a partir dos arquivos binários armazenados em arquivos de texto, e realizará a interpolação sobre a malha utilizada. A partir dos dados de porosidade inicial, a UDF realizará o cálculo da distribuição de permeabilidade.

A seguir, o usuário executa a UDF *my_init_func*, que calcula as concentrações analíticas totais do meio inicialmente, antes da injeção, utilizando como critério que este se encontra sob pH neutro e taxa de dissolução / precipitação de calcita nula.

O caso é inicializado com valores de velocidade zero em todo meio. As concentrações analíticas totais na entrada, o perfil de porosidade e permeabilidade iniciais são transferidos para o código principal do software através das UDF's do tipo *DEFINE PROFILE*.

A partir destas etapas iniciais, começa o ciclo de resolução do problema, em que para cada passo de tempo, de tamanho de 1 segundo, realiza-se algumas iterações, até atingir os resíduos de 10^{-3} para as equações da continuidade, momento em X, Y e Z e porosidade, e 1.10^{-5} para as concentrações analíticas totais.

A cada iteração, antes da resolução das equações de transporte e porosidade, é executada a UDF *adjust*, chamada pelo software. Este código primeiramente atualiza o valor da força iônica, a partir da concentração de todas as

espécies para aquela iteração, recalcula o coeficiente de atividade, a concentração de espécies secundárias e primárias. A seguir atualiza o valor da área superficial específica e permeabilidade, e por último o valor da taxa de dissolução / precipitação.

Para resolução do escoamento, é utilizado o algoritmo segregado, em que as equações de transporte são resolvidas sequencialmente, primeiramente resolve-se a equação de balanço de quantidade de movimento em X, Y e Z, e depois equação da continuidade. O acoplamento pressão-velocidade foi realizado pelo método SIMPLE.

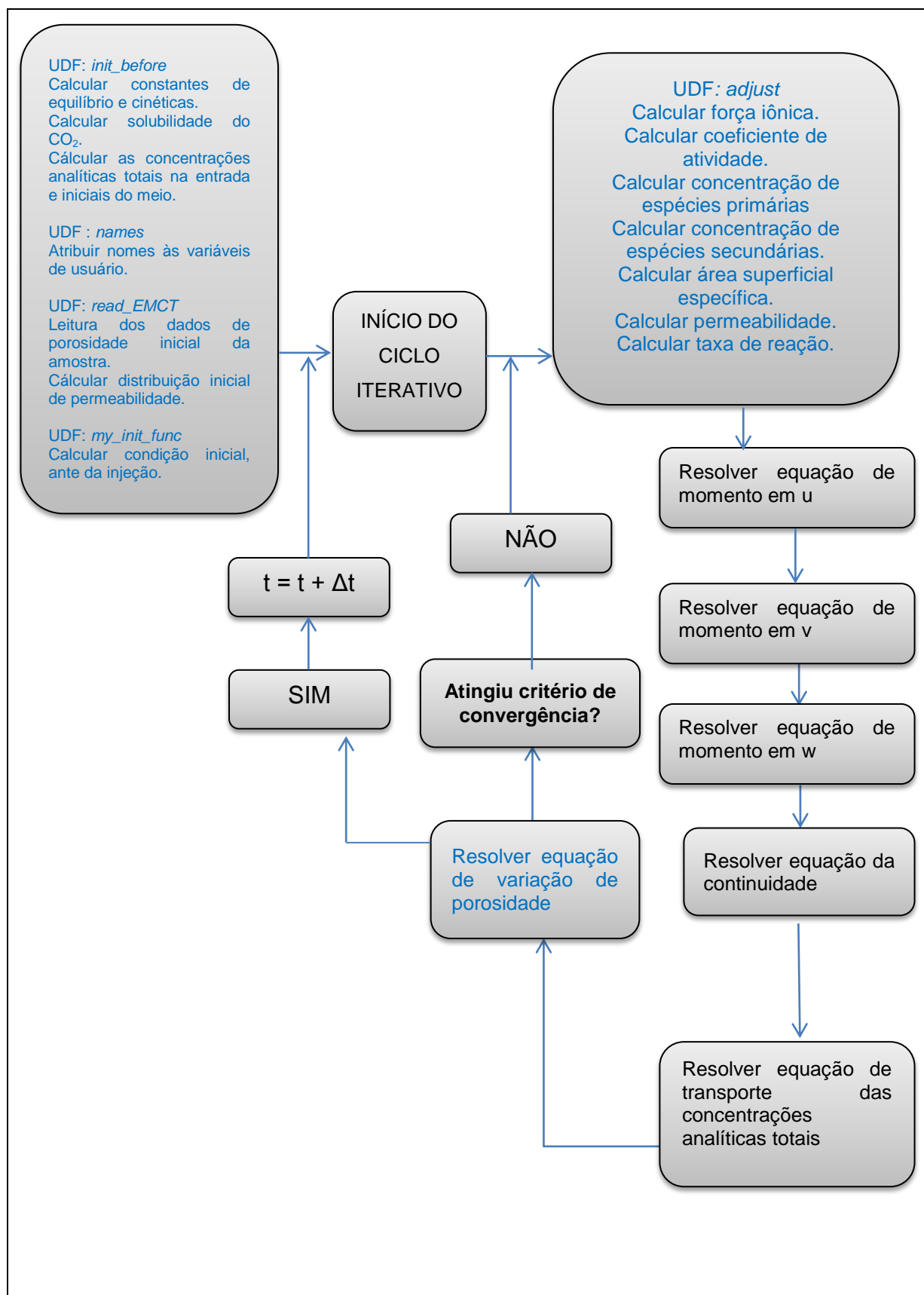


FIGURA 12 – ALGORÍTIMO DE SOLUÇÃO NÚMÉRICA PARA RESOLUÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO DE TRANSPORTE REATIVO PROPOSTO. EM AZUL OS CÓDIGOS IMPLEMENTADOS PELO USUÁRIO. FONTE : O AUTOR.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Diversos testes foram realizados de forma a avaliar a capacidade e utilidade do modelo matemático proposto neste trabalho de descrever o processo de injeção durante o escoamento de água salgada com dióxido de carbono dissolvido.

O modelo proposto foi desenvolvido para descrever o escoamento reativo com alterações de porosidade e permeabilidade. No entanto, não se dispôs de dados experimentais que avaliassem as variações destas referidas variáveis e fornecesse todos os dados necessários para realização das simulações. Para validação completa do modelo proposto, ou seja, para realizar as simulações dos testes de injeção de trabalhos mais recentes da literatura, como o de Luquot e Gouze (2009) ou os de Smith *et al.* (2013), seriam necessários dados completos de microtomografia das amostras, antes e depois do processo. A alternativa encontrada para realizar a validação do modelo foi a comparação com dados experimentais de reação em um único poro, para um ensaio conduzido antes de haver alterações evidentes de porosidade, e consequentemente do diâmetro do poro.

Em seguida, analisou-se a influência da pressão de equilíbrio de CO₂ com a solução salina e da vazão de injeção no transporte reativo para os testes em plugues. Para este fim, criou-se uma rocha com distribuição de porosidade e permeabilidade arbitrária, baseando-se em propriedades de amostras analisadas na literatura, de forma a avaliar a capacidade do modelo matemático de capturar os diferentes padrões de dissolução que podem ocorrer em rochas carbonáticas.

Na terceira etapa, utilizou-se dados de microtomografia de raios X de uma amostra de rocha carbonática, proveniente da região do Pamukkale, na Turquia, para analisar o efeito de heterogeneidade, presente em sistemas reais.

Por fim, comparou-se os resultados obtidos em todas as simulações através de números adimensionais, de forma a correlacionar os padrões observados e facilitar a aplicação em trabalhos posteriores.

Portanto, os resultados desta dissertação são divididos em quatro etapas, compreendendo as seguintes ideias principais: validação, análise de sensibilidade, aplicação do modelo proposto e análise de resultados por números adimensionais.

5.1 PARTE 1 – VALIDAÇÃO – DISSOLUÇÃO EM UM ÚNICO PORO

Para avaliar a capacidade do modelo matemático proposto neste trabalho de prever resultados experimentais, foram utilizados os dados obtidos por Li *et al.* (2008). Estes autores realizaram experimentos de injeção de solução aquosa de cloreto de sódio com CO_2 dissolvido em um único poro, estes realizados sobre uma placa de calcita, como é mostrado na FIGURA 13.

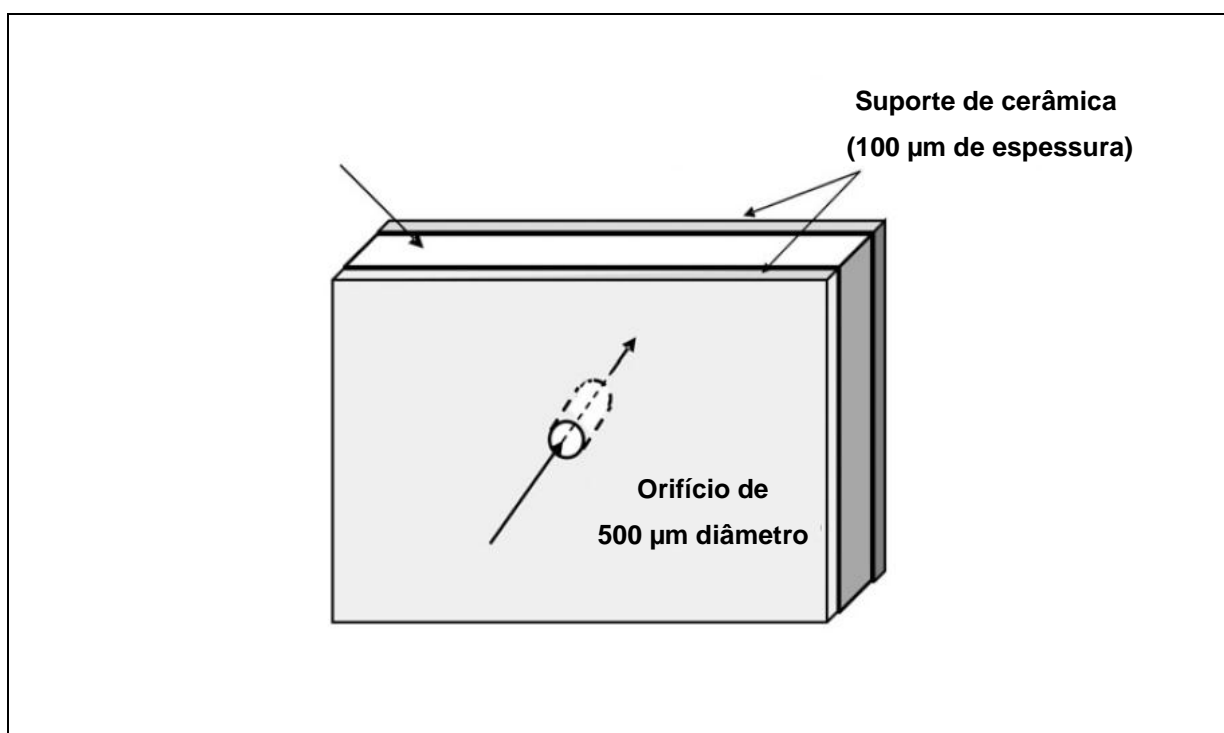


FIGURA 13 – ESQUEMA DO APARATO EXPERIMENTAL UTILIZADOS NOS TESTES DE LI *et al.* (2008). FONTE: LI *et al.* (2008).

Neste sistema, apresentado na FIGURA 13, o fluido de injeção entra por um lado da placa e sai pelo lado oposto, onde é monitorada a concentração de Ca^{2+} . Uma vez que para as condições testadas, as taxas de reação não são elevadas, a concentração de Ca^{2+} atinge um regime estacionário após um pequeno intervalo de tempo de dissolução, e pode-se admitir que o diâmetro do poro não sofre alteração. Assim, para realização da simulação, admitiu-se estado estacionário do escoamento dentro de um tubo com parede reativa. Estas considerações foram utilizadas por Li *et al.* (2009) para validar o modelo matemático apresentado em seu trabalho.

A TABELA 7 apresenta as condições utilizadas nos experimentos de Li *et al.* (2008). Foram utilizadas duas condições de vazão de injeção e dois valores de pH, totalizando quatro experimentos.

TABELA 7 – PARÂMETROS E CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS UTILIZADAS NOS TESTES DE ESCOAMENTO REATIVO EM UM ÚNICO PORO. FONTE: LI *et al.* (2008).

Temperatura do experimento	25 °C
Pressão de CO₂ em equilíbrio com a solução	1,0 atm
Vazões de fluido de injeção	4,72 e 9,34 $\mu\text{L}/\text{min}$
Velocidades médias de injeção	0,0004 m/s e 0,0008 m/s
pH da soluções	4 e 5
Área superficial específica do poro	8000 m^{-1}
Concentração de NaCl	0,010 mol/L

Para realização das simulações, foi utilizada uma malha hexaédrica de 161588 elementos, desenvolvida no software Ansys ICEM CFD®, representando a parte interior do poro, como pode ser visto na FIGURA 14. Realizou-se um refinamento próximo a parede, uma vez que é onde a reação ocorre.

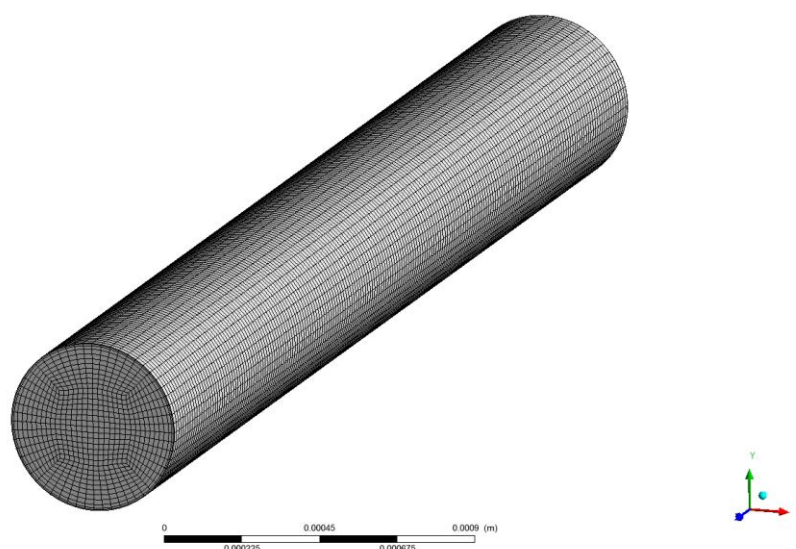


FIGURA 14 – MALHA UTILIZADA NAS SIMULAÇÕES DE ESCOAMENTO REATIVO EM UM ÚNICO PORO. FONTE: LI *et al.* (2008).

A FIGURA 15 apresenta os resultados da concentração de Ca^{2+} na saída do poro para o teste experimental, para a simulação realizada por Li *et al.* (2008) e para o modelo apresentado neste trabalho. Assim como o modelo matemático proposto por Li *et al.* (2008), observa-se que o modelo proposto neste trabalho descreve de forma satisfatória os resultados experimentais, e comprova que as constantes cinéticas da taxa de reação propostas por Palandri e Kahara (2004) são adequadas para descrever a dissolução de calcita, nas condições de pressão e temperatura apresentadas por Li *et al.* (2008).

É importante ressaltar que as condições de temperatura e pressão utilizadas nos experimentos de Li *et al.* (2008) não são condições de reservatório. Além disso, o experimento foi validado para um regime em que não há alteração de porosidade e permeabilidade da amostra. Assim pode-se dizer que o modelo proposto neste trabalho consegue descrever adequadamente a alteração na composição da solução para os testes experimentais de Li *et al.* (2008). Para aplicações em simulações de temperatura e pressão de reservatório, com alteração de porosidade e permeabilidade, os resultados obtidos são apenas qualitativos.

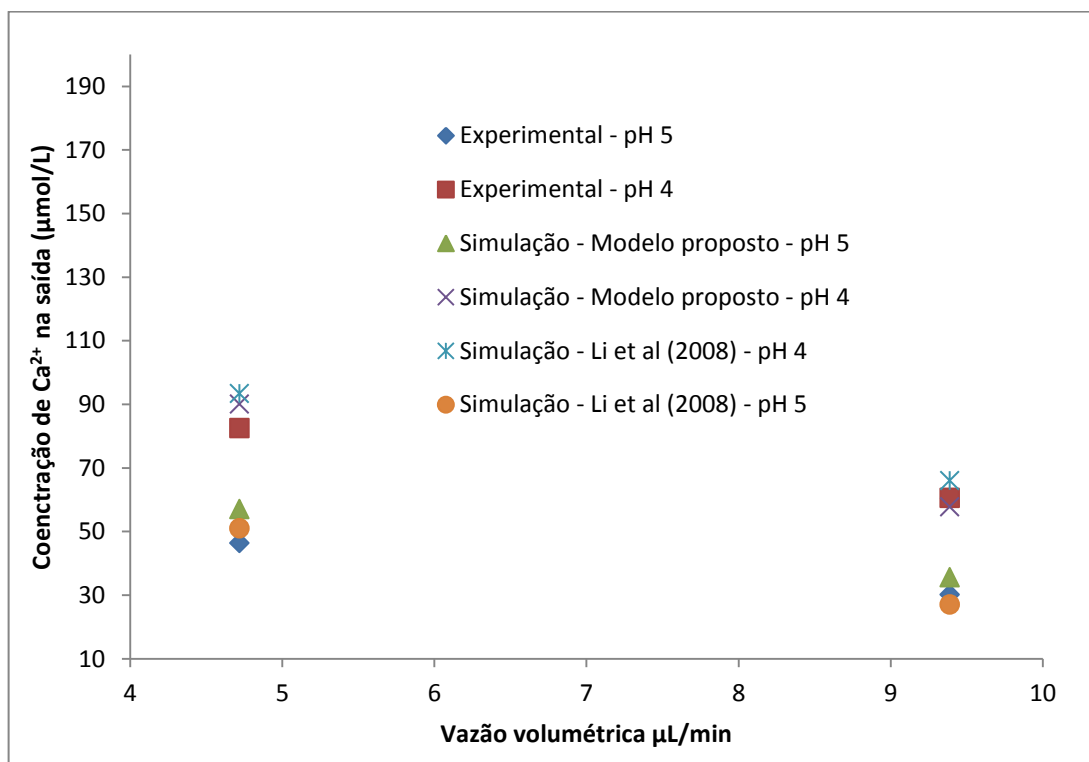


FIGURA 15 – COMPARAÇÕES ENTRE OS RESULTADOS OBTIDOS COM O MODELO PROPOSTO NESTE TRABALHO E OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DE SIMULAÇÃO DE LI *et al.* (2008) PARA O TRANSPORTE REATIVO EM UM ÚNICO PORO. FONTE: O AUTOR.

Apesar dos testes de Smith *et al.* (2013) e Luquot e Gouze (2009) trabalharem em condições de pressão e temperatura de reservatório, 60 a 100°C e 10 a 100 atm, e observarem em seus experimentos a formação de *wormholes*, estes autores não apresentam dados suficientes para simulação de seus experimentos com o modelo proposto neste trabalho. Para validação do modelo a partir dos dados destes autores, seriam necessários os dados completos de microtomografia, antes e depois da dissolução.

5.2 PARTE 2 – ANÁLISE DE SENSIBILIDADE – ROCHA SINTÉTICA

A segunda etapa deste trabalho foi verificar a influência da vazão de operação e da concentração de CO₂ dissolvido no fluido de injeção sobre os padrões de dissolução observados.

Estas simulações foram realizadas em plugues, pequenas amostras cilíndricas obtidas a partir dos testemunhos de reservatórios, nos quais são realizados testes para determinação de propriedades petrofísicas (DIÓGENES, 2009).

Como esta tarefa tinha inicialmente como objetivo realizar uma análise de sensibilidade do modelo, optou-se por criar uma rocha carbonática sintética, baseando-se em dados observados na literatura. A amostra a ser testada foi projetada para ter 10 mm de diâmetro e 33 mm de comprimento.

Para discretização dos sistema e resolução das equações, foi utilizada uma malha hexaédrica de 178596 elementos, desenvolvida no software Ansys ICEM CFD®, apresentada na figura abaixo.

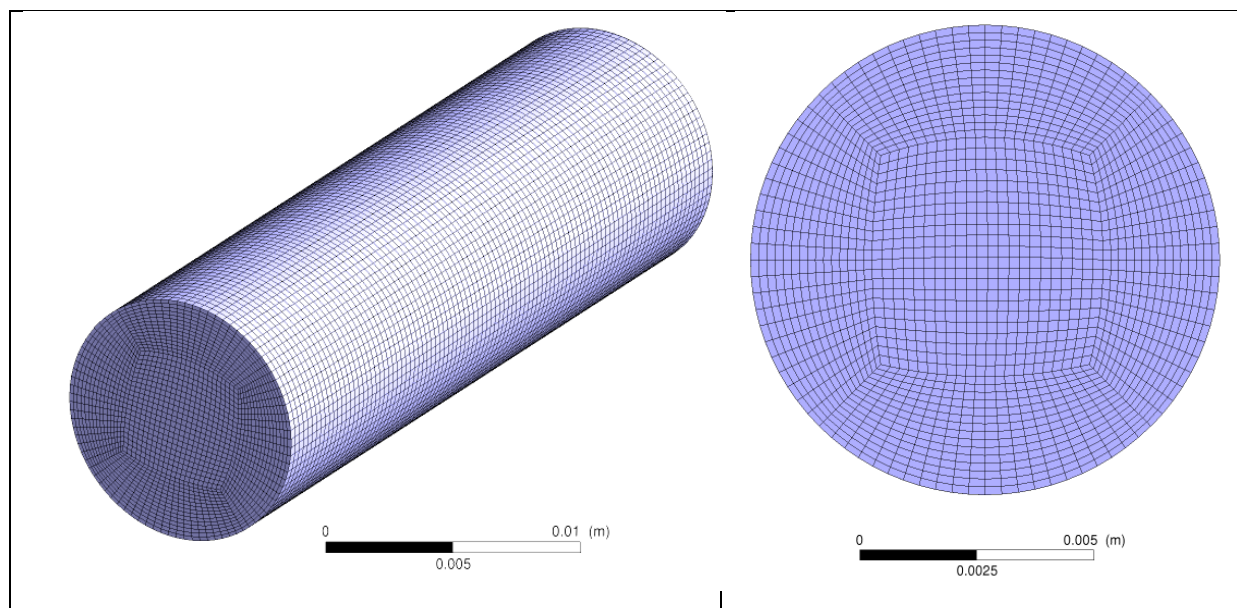


FIGURA 16 – MALHA HEXAÉDRICA UTILIZADA NAS SIMULAÇÕES NO PLUGUE. FONTE: O AUTOR.

Utilizou-se números aleatórios para descrever a distribuição inicial de porosidade do plugue em cada elemento da malha, variando entre 10 e 30% para formar uma rocha heterogênea, atingindo uma porosidade média inicial de 20%, como pode ser visto na FIGURA 17. Os valores foram determinados em cada elemento de volume da malha através da *UDF* chamada *DEFINE PROFILE*.

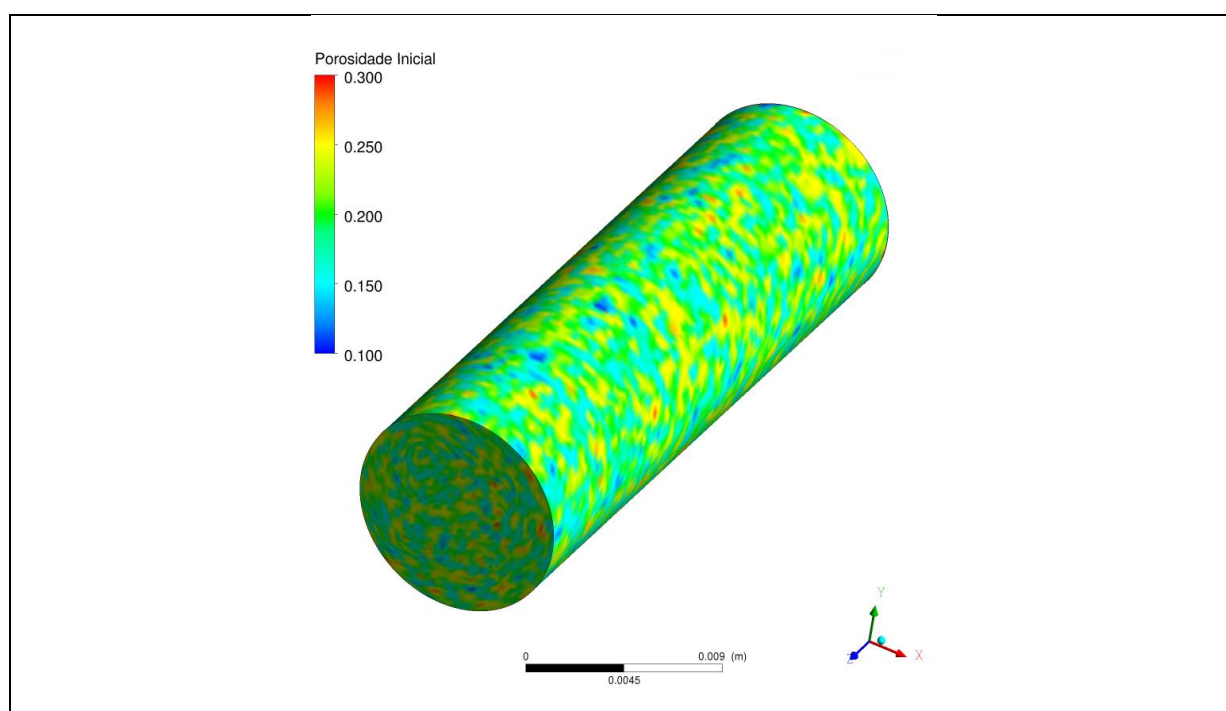


FIGURA 17 – DISTRIBUIÇÃO DE POROSIDADE INICIAL DO PLUG PARA TODOS OS TESTES COM ROCHA SINTÉTICA. FONTE: O AUTOR.

As condições de contorno utilizadas foram vazão mássica constante na face de entrada do plugue, pressão constante na face de saída e condições na parede de não escorregamento e sem fluxo de qualquer uma das propriedades, sendo o escoamento predominante na direção do eixo Z.

A distribuição de permeabilidade inicial do plugue foi determinada através da equação de Carman-Kozeny, EQUAÇÃO (2.3). Foi considerado um valor de c de 5, que segundo Mostaghimi (2014), é o valor comumente usados para rochas carbonáticas, e para a área superficial específica S foi utilizado o valor de $2,792 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$, baseando-se nos trabalhos de Hao *et al.* (2013). Semelhante a porosidade, os valores de permeabilidade foram determinados em cada elemento de volume da malha através da *UDF* chamada *DEFINE PROFILE*.

Para a composição da água salgada, foi considerado solução aquosa com cloreto de sódio 0,1 mol/L. A rocha encontrava-se em equilíbrio com esta solução, inicialmente em pH neutro. A solução a ser injetada apresentava 0,1 mol/L de cloreto de sódio (NaCl) e CO_2 dissolvido, a depender da pressão de CO_2 .

De forma semelhante aos experimentos de Luquot e Gouze (2009), foram avaliadas condições reais de reservatórios carbonáticos, simulando duas condições de pressão, 60 e 100 bar, e cinco condições de vazão do fluido de injeção, totalizando dez experimentos computacionais. Os parâmetros utilizados no modelo podem ser vistos na TABELA 8. Uma vez que a temperatura de 25 °C é muito baixa se comparado a condições de reservatório, estes testes foram conduzidos a 60 °C, semelhantes aos experimentos de Smith *et al.* (2013).

A FIGURA 18 apresenta os diferentes padrões de dissolução observados durante os testes de sensibilidade com a amostra sintética. Para os testes com velocidade de injeção entre 1×10^{-3} a $6 \times 10^{-6} \text{ m/s}$, em que há formação de *wormholes*, são apresentados os padrões de dissolução no instante que o canal formado atinge o final da amostra, e para os testes com velocidade de injeção de $8 \times 10^{-7} \text{ m/s}$, são apresentadas as figuras nos instantes finais de simulação, maiores que todos os testes com formação *wormholes*.

TABELA 8 – PARÂMETROS UTILIZADOS NAS SIMULAÇÕES DE ANÁLISE DE SENSIBILIDADE COM ROCHA SINTÉTICA. FONTE: O AUTOR.

	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5
Porosidade média inicial	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
pH do fluido de injeção	3,48	3,48	3,48	3,48	3,48
velocidade média de injeção (m/s)	1×10^{-3}	3×10^{-4}	3×10^{-5}	6×10^{-6}	8×10^{-7}
Concentração de Ca^{2+} de equilíbrio (mol/L)	0,051	0,051	0,051	0,051	0,051
k_{H^+} (mol/m².s)	0,272	0,272	0,272	0,272	0,272
$k_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}$ (mol/m².s)	$7,39 \times 10^{-5}$	$7,39 \times 10^{-5}$	$7,39 \times 10^{-5}$	$7,39 \times 10^{-5}$	$7,39 \times 10^{-5}$
k_n (mol/m².s)	$5,72 \times 10^{-7}$	$5,72 \times 10^{-7}$	$5,72 \times 10^{-7}$	$5,72 \times 10^{-7}$	$5,72 \times 10^{-7}$
Concentração de CO_2 no fluido de injeção (mol/L)	0,731	0,731	0,731	0,731	0,731
k global mol/m².s	$3,17 \times 10^{-6}$	$3,17 \times 10^{-6}$	$3,17 \times 10^{-6}$	$3,17 \times 10^{-6}$	$3,17 \times 10^{-6}$
Área superficial específica inicial (m⁻¹)	$2,792 \times 10^6$	$2,792 \times 10^6$	$2,792 \times 10^6$	$2,792 \times 10^6$	$2,792 \times 10^6$
Comprimento da amostra L (m)	0,033	0,033	0,033	0,033	0,033
	Teste 6	Teste 7	Teste 8	Teste 9	Teste 10
Porosidade média inicial	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
pH do fluido de injeção	3,22	3,22	3,22	3,22	3,22
velocidade média de injeção (m/s)	1×10^{-3}	3×10^{-4}	3×10^{-5}	6×10^{-6}	8×10^{-7}
Concentração de Ca^{2+} de equilíbrio (mol/L)	0,053	0,053	0,053	0,053	0,053
k_{H^+} (mol/m².s)	0,272	0,272	0,272	0,272	0,272
$k_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}$ (mol/m².s)	$7,39 \times 10^{-5}$	$7,39 \times 10^{-5}$	$7,39 \times 10^{-5}$	$7,39 \times 10^{-5}$	$7,39 \times 10^{-5}$
k_n (mol/m².s)	$5,72 \times 10^{-7}$	$7,39 \times 10^{-5}$	$7,39 \times 10^{-5}$	$7,39 \times 10^{-5}$	$7,39 \times 10^{-5}$
Concentração de CO_2 no fluido de injeção (mol/L)	1,02	1,02	1,02	1,02	1,02
k global (mol/m².s)	$4,90 \times 10^{-6}$	$4,90 \times 10^{-6}$	$4,90 \times 10^{-6}$	$4,90 \times 10^{-6}$	$4,90 \times 10^{-6}$
Área superficial específica inicial (m⁻¹)	$2,792 \times 10^6$	$2,792 \times 10^6$	$2,792 \times 10^6$	$2,792 \times 10^6$	$2,792 \times 10^6$
Comprimento da amostra L (m)	0,033	0,033	0,033	0,033	0,033

Assim como o comportamento de dissolução observado em acidificação de matriz, com solução de HCl, apresentado na FIGURA 4, o comportamento observado nos resultados com solução de CO₂ dissolvido nos testes com rocha sintética da FIGURA 18 apresentam resultados qualitativos semelhantes. À medida que se diminui a velocidade de injeção, o comportamento migra de uma dissolução com formação de *wormholes* em direção a um regime de dissolução por face. No entanto, para as condições analisadas, não foi observada a dissolução uniforme, que provavelmente ocorreria em velocidades maiores que as testadas.

Ao analisar, de forma geral, todos os casos testados com rocha sintética, verifica-se uma maior influência da velocidade de injeção no comportamento da dissolução, e menor influência da pressão de CO₂. Apesar de um incremento de pressão de 60 para 100 atm ser pronunciado, a concentração de CO₂ na solução e o pH são relativamente próximos, assim a cinética de dissolução não apresenta resultados tão distintos, uma vez que a constante global de dissolução, conforme a TABELA 8, é de $3,17 \times 10^{-6}$ e $4,90 \times 10^{-6}$, para 60 e 100 atm respectivamente.

O comportamento observado nos testes de velocidade de 1×10^{-3} para ambas as pressões de CO₂ é de formação de *wormholes* ramificados. Esta ramificação tende a ser mais intensa até a metade da amostra, como pode ser visto nos planos XY da FIGURA 18, e apenas dois *wormholes* chegam à face de saída, tornando o escoamento preferencial nesses canais. Os testes de Luquot e Gouze (2009), apesar de serem executados em outra temperatura (100 °C) e com amostras diferentes, também apresentaram a formação de *wormholes* ramificados para pressão de 100 atm e velocidade de injeção de 3×10^{-4} m/s, conforme mostrado na FIGURA 6. Da mesma forma que as simulações apresentadas neste trabalho, verifica-se maior intensidade de ramificação próximo a entrada da amostra.

Para a velocidade de 3×10^{-4} m/s, também se verifica um comportamento de *wormholes* ramificados até a metade da amostra, porém com uma diferença entre os comportamentos observados, em função da pressão de equilíbrio de CO₂ com a solução salina. Para uma pressão de 60 atm, verifica-se que dois *wormholes* chegam a face de saída da amostra, e para a pressão de 100 atm, somente um *wormhole* chega até a saída.

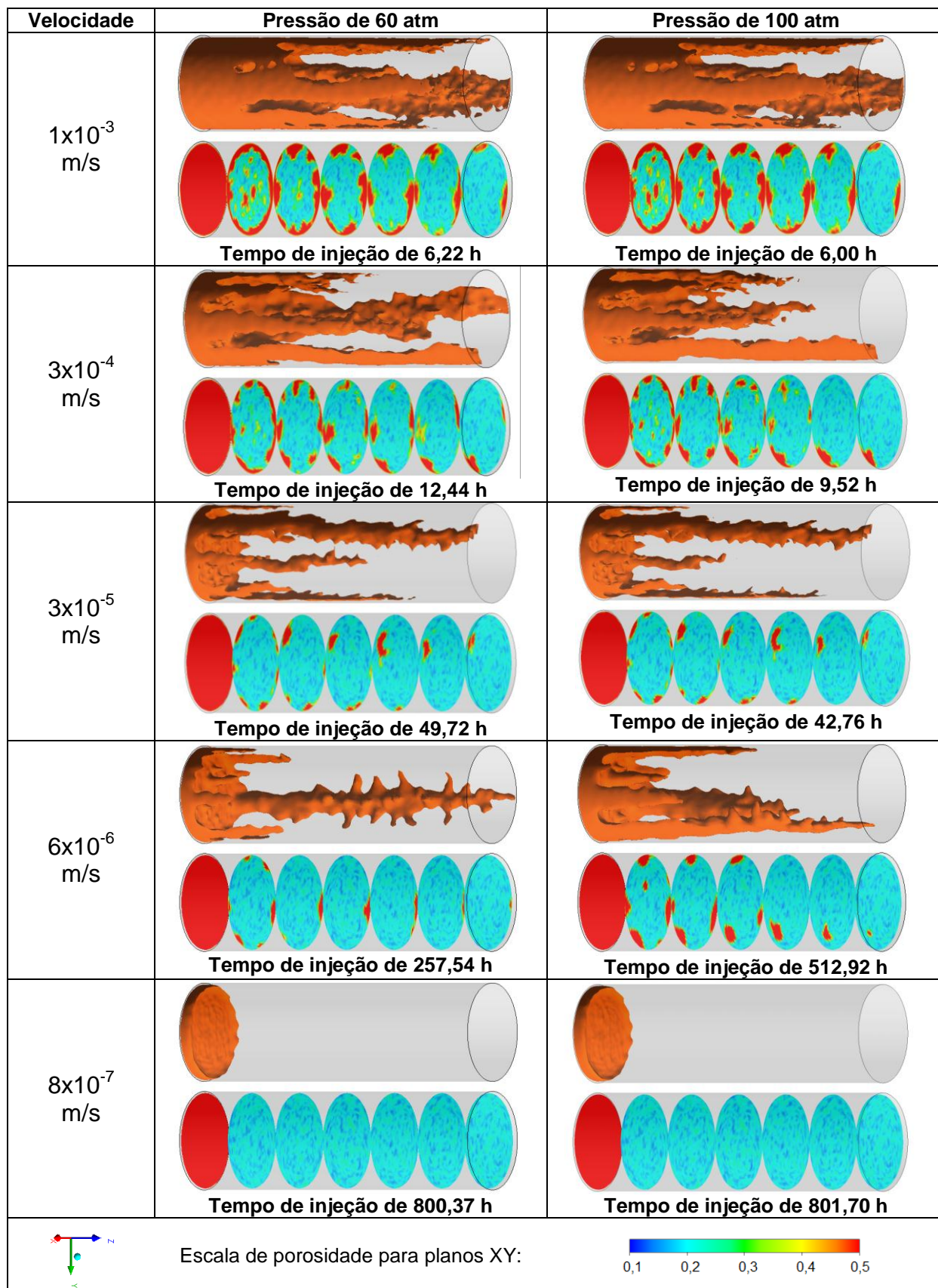


FIGURA 18 – DIFERENTES PADRÕES DE DISSOLUÇÃO OBSERVADOS DURANTE O PROCESSO DE INJEÇÃO DE FLUIDO REATIVO NA ROCHA SINTÉTICA. FONTE: O AUTOR

Para uma velocidade de 3×10^{-5} m/s, tem-se o que Fredd e Muller (2000) chamam de *wormhole* dominante, em que apenas um único *wormhole* de maior diâmetro chega até o final da amostra. Para esta condição de velocidade, verifica-se o mesmo comportamento de injeção para ambas as pressões. Estes resultados são coerentes qualitativamente, com os resultados de Fredd e Muller (2000), uma vez que para uma diminuição de velocidade, tem-se uma mudança no escoamento, de *wormholes* ramificados para *wormholes* dominantes.

Para uma velocidade de 6×10^{-6} m/s, para pressão de 60 atm tem-se a formação de *wormhole* dominante, porém em uma região diferente daquele formado com velocidade de 3×10^{-5} m/s, e para a pressão de 100 atm, tem-se até a metade da amostra a formação de *wormholes* ramificados, e da metade até o final, um único *wormhole* chega até o final da amostra.

Por fim, para os testes na velocidade de 8×10^{-7} m/s, não se verifica a formação de *wormholes*, e para ambas as pressões, se observa a dissolução por face.

As FIGURA 19 e FIGURA 20 apresentam gráficos de porosidade média em fatias (planos XY), perpendiculares ao escoamento, nos mesmos instantes apresentados na FIGURA 18, para os casos com pressão de 60 atm e 100 atm, respectivamente, comparando com o instante inicial. O comportamento geral observado nos casos com formação de *wormholes*, é um aumento considerável de porosidade média da amostra, próximo à entrada do fluido de injeção, que decai ao longo do eixo de direção do escoamento. Para os casos com dissolução por face, de velocidade de injeção 8×10^{-7} m/s, há um aumento de porosidade somente nos 2 primeiros milímetros de profundidade, próximo a entrada da amostra.

Os resultados apresentados nas figuras FIGURA 19 e FIGURA 20 refletem o comportamento da dissolução, apresentado na FIGURA 18. É possível observar os diferentes padrões de dissolução das amostras, ao analisar como a porosidade se distribui após o processo de injeção.

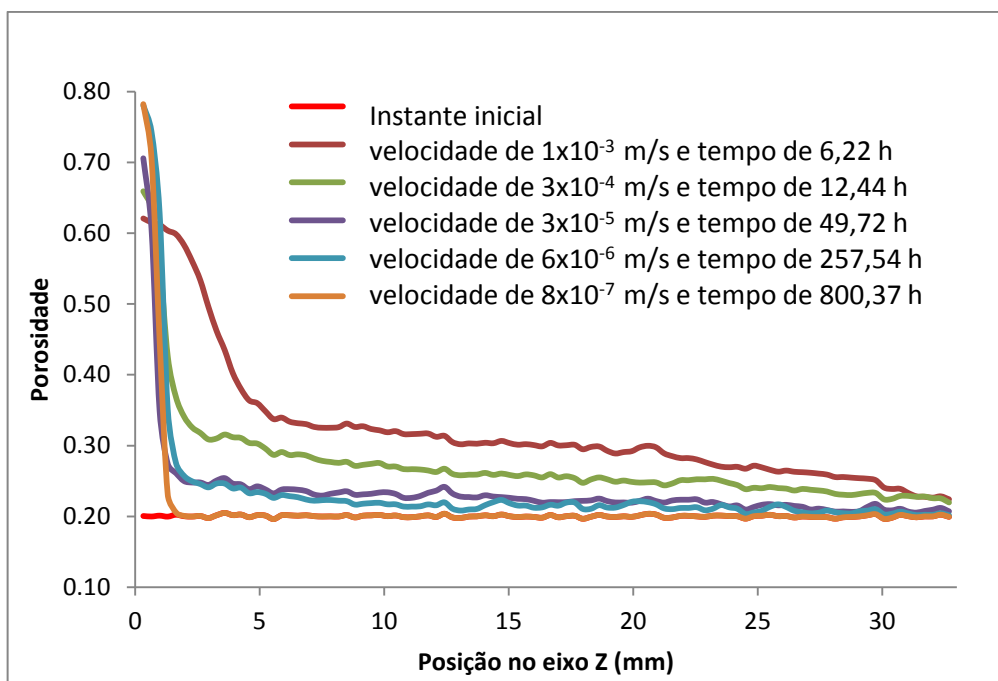


FIGURA 19 – DISTRIBUIÇÃO MÉDIA DE POROSIDADE EM PLANOS PERPENDICULARES À DIREÇÃO DO ESCOAMENTO PARA OS TESTES DE INJEÇÃO A 60 atm. FONTE: O AUTOR

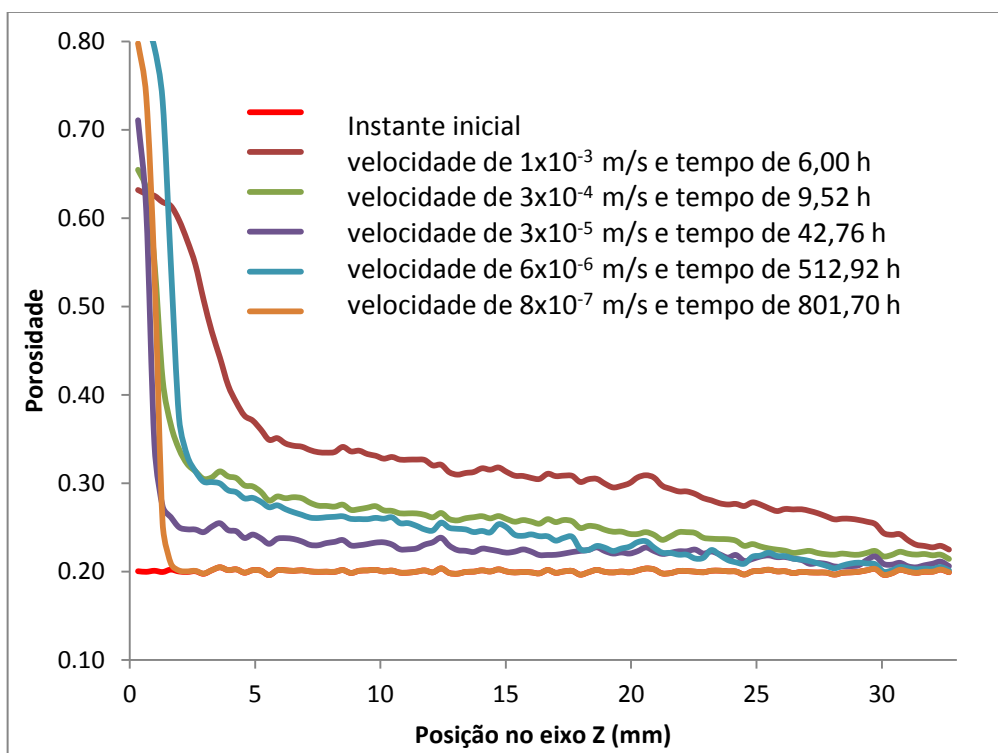
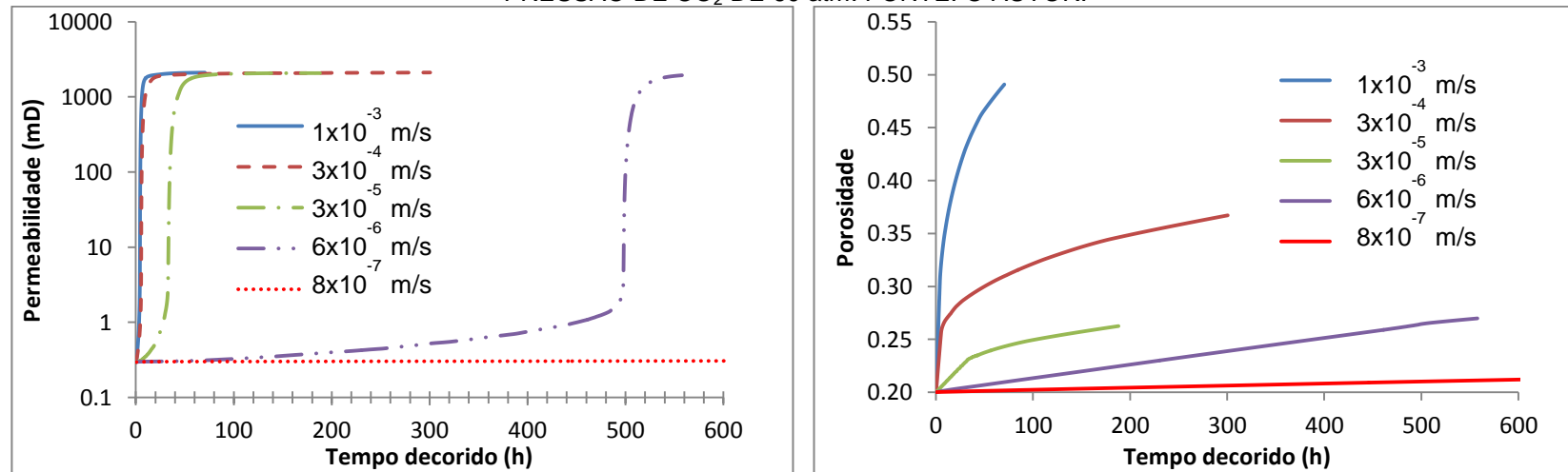
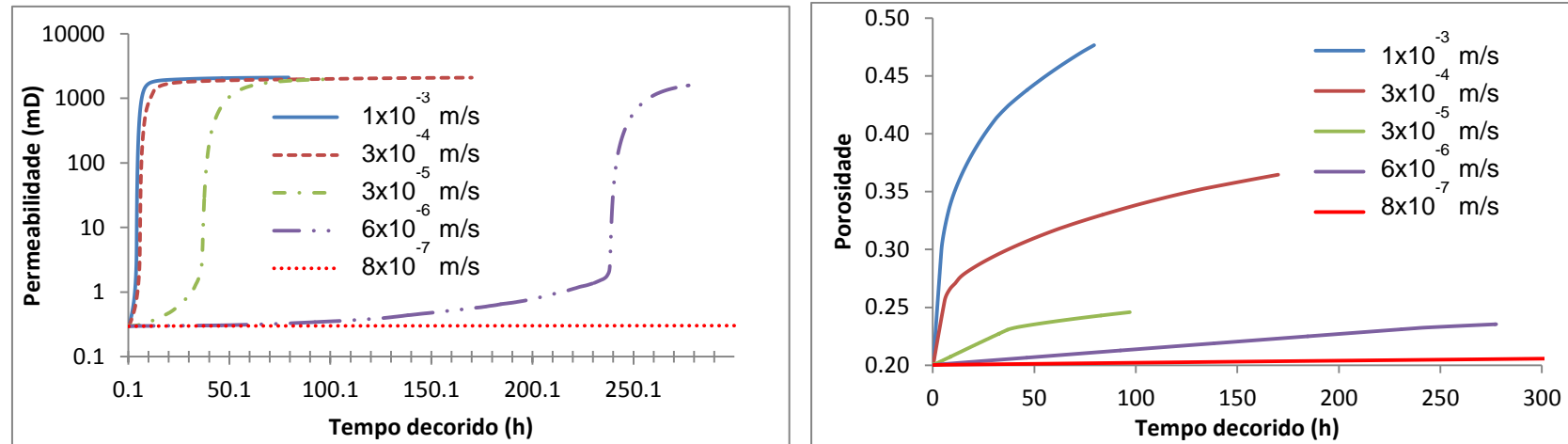


FIGURA 20 – DISTRIBUIÇÃO MÉDIA DE POROSIDADE EM PLANOS PERPENDICULARES À DIREÇÃO DO ESCOAMENTO PARA OS TESTES DE INJEÇÃO A 100 atm. FONTE: O AUTOR

Para os casos de pressão de CO₂ de 60 atm, apresentados na FIGURA 19, tem-se uma maior dissolução em toda a amostra para o caso com velocidade de 1×10^{-3} m/s, seguido do caso com velocidade de 3×10^{-4} m/s. Ambos os casos apresentam *wormholes* ramificados, e há um incremento de porosidade em toda a amostra, embora mais pronunciado próximo à entrada. Ambas as velocidades, de 1×10^{-3} m/s e 3×10^{-4} m/s apresentam o mesmo incremento de porosidade ao final da amostra, após 30 mm, uma vez que dois *wormholes* semelhantes chegam ao final. Os casos com velocidade de 3×10^{-5} e 6×10^{-6} m/s apresentam um incremento de porosidade bem semelhante, uma vez que apresentam a formação de *wormholes* dominantes, o incremento de porosidade grande é verificado antes da metade da amostra, uma vez que ainda há um nível de formação de *wormholes* ramificados. Porém da metade da amostra em diante há um incremento muito pequeno de porosidade.

Para os casos apresentados na FIGURA 20, com pressão de CO₂ de 100 atm, verifica-se uma maior dissolução para velocidade de 1×10^{-3} m/s, seguido de 3×10^{-4} m/s, semelhante ao caso com pressão de CO₂ de 60 atm. No entanto, para o caso de velocidade de 6×10^{-6} m/s da FIGURA 20, verifica-se um comportamento interessante, aonde chega a ter um incremento maior de porosidade que o caso com velocidade de 3×10^{-5} m/s até a metade da amostra, devido a formação de *wormholes* ramificados nesta região, porém apenas um *wormhole* se desenvolve da metade da amostra em diante, e nesta região, o caso com velocidade de 6×10^{-6} m/s tem o mesmo incremento de porosidade do caso de velocidade de 3×10^{-5} m/s.

As FIGURA 21 e FIGURA 22 apresentam a variação de permeabilidade e porosidade global da amostra, para os casos com pressão de equilíbrio de CO₂ de 60 atm e 100 atm, respectivamente. Para a variação de permeabilidade, como era de se esperar, todos os casos com formação de *wormholes* apresentam um grande incremento de permeabilidade, em torno de 1000 mD, ao contrário dos casos com dissolução por face, que não apresentam praticamente nenhum incremento de permeabilidade global.



Ao analisar o incremento de porosidade para todos os casos exibidos nas FIGURA 21 e FIGURA 22, verifica-se uma relação direta e proporcional com a velocidade de injeção. De maneira geral, quanto maior a velocidade de injeção, maior é o incremento de porosidade global da amostra, uma vez que se tem maior dissolução. É possível notar um ponto de inflexão, no momento em que os *wormholes* chegam até o final da amostra. Para os casos com velocidade de 3×10^{-4} e 3×10^{-5} m/s, este comportamento é mais evidente.

Os testes com velocidade de 1×10^{-3} e 3×10^{-4} m/s incrementam a permeabilidade no mesmo tempo, uma diferença ocorre de acordo com a pressão de CO₂, uma vez que para os testes com 100 atm este comportamento é verificado em tempos menores. Estas velocidades representam o menor tempo para incrementar a permeabilidade, seguido dos testes com velocidade de 3×10^{-5} m/s, e por último os testes com velocidade de 6×10^{-6} m/s, uma vez que os testes com velocidade de 8×10^{-7} m/s não incrementam a permeabilidade.

Para os casos de velocidade de 6×10^{-6} m/s, com a pressão de 60 atm tem um incremento de permeabilidade em um tempo menor (em torno de 250 h), se comparado com a pressão de 100 atm (em torno de 500 h). Isto se deve ao tipo de padrão de dissolução observado, para o caso com pressão de 60 atm, tem-se a formação de *wormhole* dominante, e para o caso com pressão de 100 atm, verifica-se até a metade da amostra uma presença maior de *wormholes* ramificados. Desta forma, uma grande quantidade de CO₂ é gasta para formar mais *wormholes* para o caso de pressão 100 atm. E para o caso da pressão de 60 atm, todo reagente que é consumido, é utilizado para desenvolver o único *wormhole* que se forma.

Apesar de os gráficos de variação de permeabilidade demonstrarem que quanto maior a velocidade de injeção, em menor tempo se tem um incremento de permeabilidade, um menor tempo para incrementar a permeabilidade exige um maior consumo de CO₂ e acarreta em um maior incremento de porosidade. Com base nisso, os gráficos das figuras FIGURA 23 e FIGURA 24 apresentam a variação de permeabilidade em termos da quantidade total de CO₂ injetada na amostra e em função da variação de porosidade, para os casos de pressão de 60 e 100 atm, respectivamente.

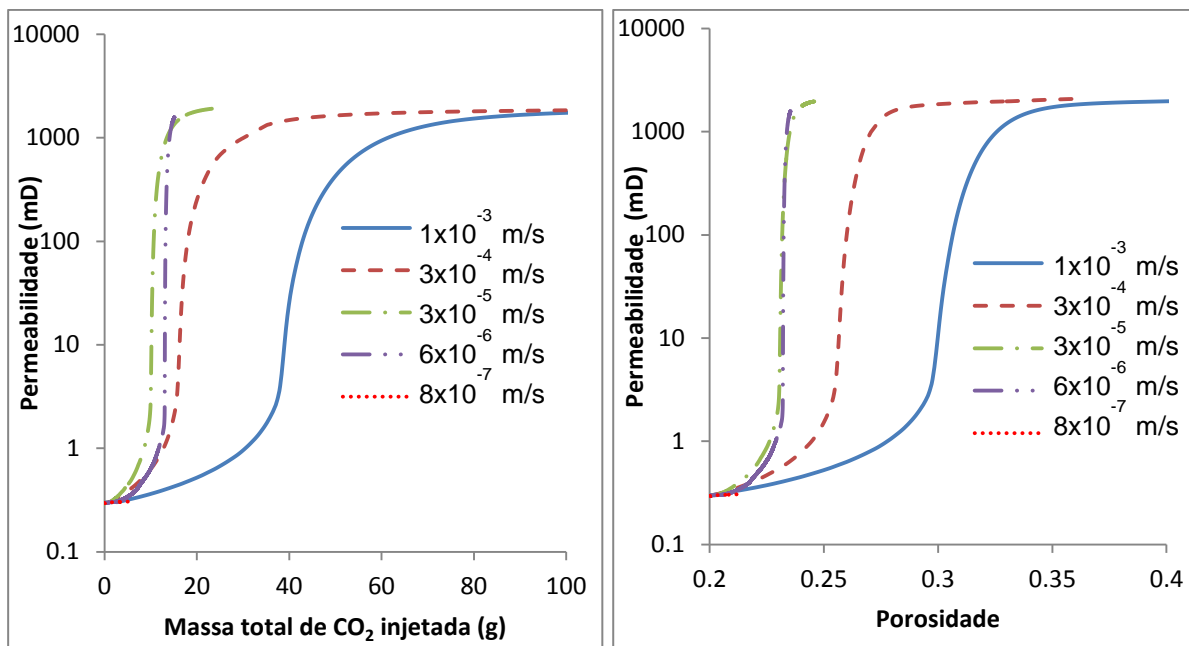


FIGURA 23 – VARIAÇÃO DE PERMEABILIDADE EM FUNÇÃO DA MASSA DE CO₂ INJETADA E POROSIDADE PARA OS TESTES COM ROCHA SINTÉTICA COM PRESSÃO DE CO₂ DE 60 atm.
FONTE: O AUTOR.

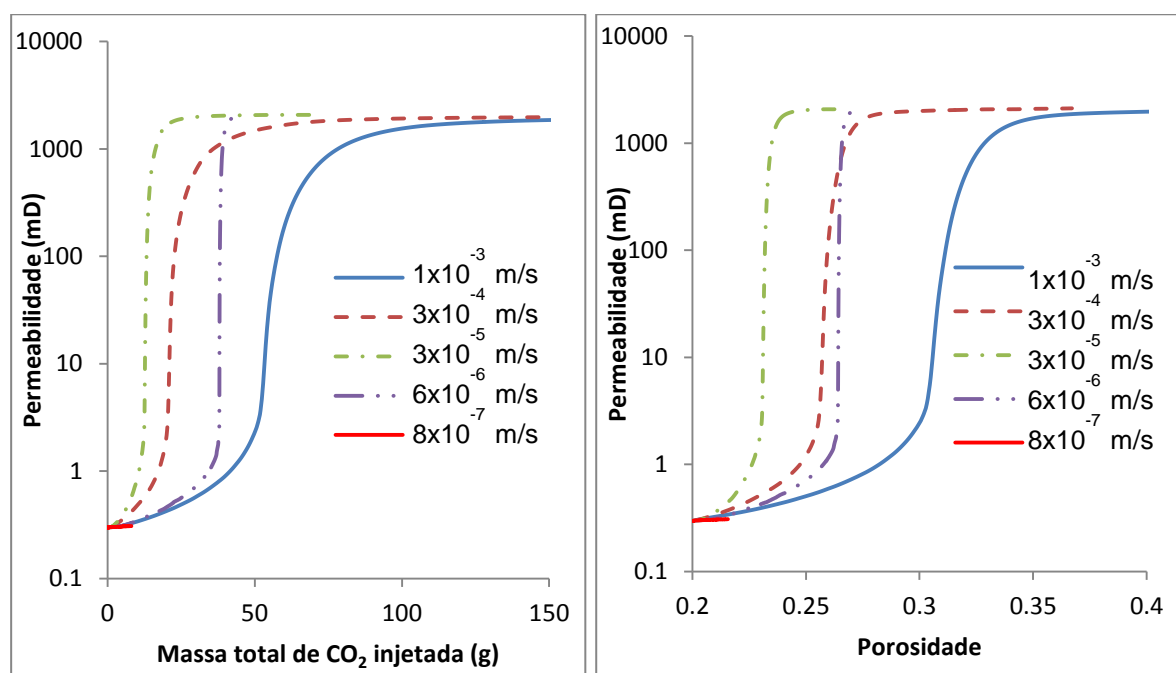


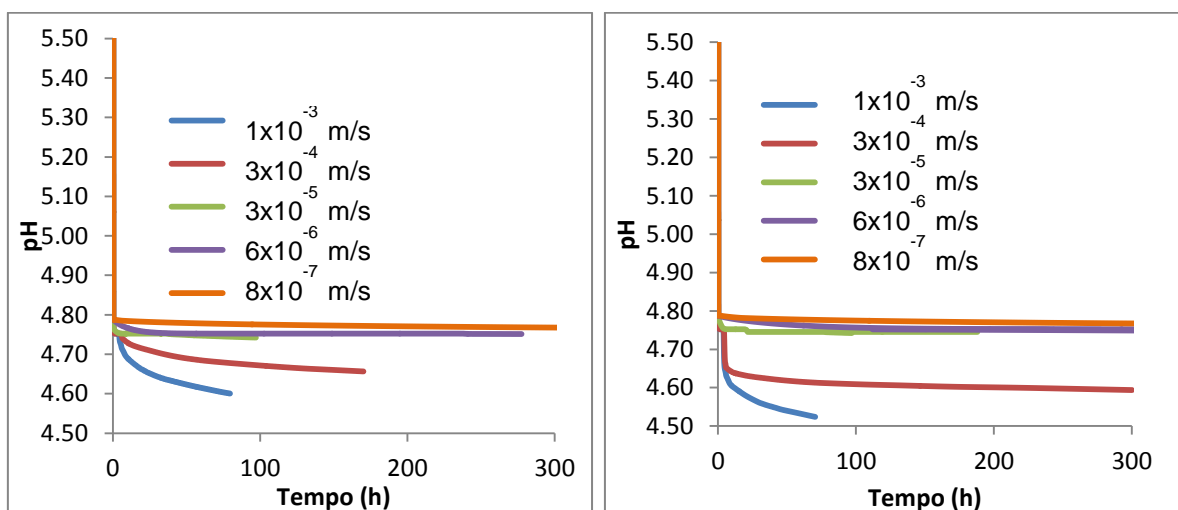
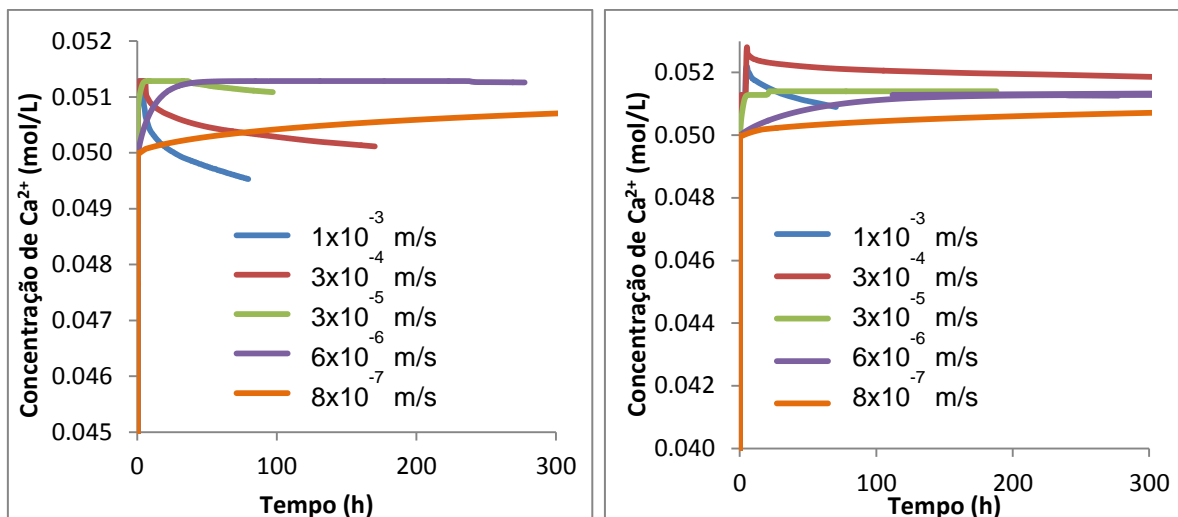
FIGURA 24 – VARIAÇÃO DE PERMEABILIDADE EM FUNÇÃO DA MASSA DE CO₂ INJETADA E POROSIDADE PARA OS TESTES COM ROCHA SINTÉTICA COM PRESSÃO DE CO₂ DE 100 atm.
FONTE: O AUTOR.

Verifica-se para os testes na pressão de 60 atm, que a condição que minimiza o consumo de CO₂ e minimiza o incremento de porosidade é para as velocidades de 3×10^{-5} e 3×10^{-6} m/s. Estes resultados são condizentes com o trabalho de Fredd e Fogler (1998), que destaca que a condição de dissolução ótima para os processos de acidificação de matriz, em que há uma minimização no consumo de ácido clorídrico, é para condição de formação de um único *wormhole* dominante. Para o caso de pressão de 100 atm, somente a velocidade de 3×10^{-5} m/s é o ponto que minimiza o consumo de de CO₂ e minimiza a alteração de porosidade, uma vez que para a velocidade de 3×10^{-6} m/s, há formação de *wormholes* ramificados até a metade da amostra, como apresentado nas FIGURA 18 e FIGURA 20.

A FIGURA 25 apresenta a variação de concentração de íon cálcio na saída das amostras para os testes de plugue com a rocha sintética. Semelhante ao que se observa nos experimentos conduzidos por Smith et al (2013), verifica-se que a concentração íon cálcio da saída das amostras aumenta em torno de 0,02 mol/L. Esta alteração ocorre rapidamente para todos os casos, uma vez que grande quantidade de calcita é consumida inicialmente, e essa dissolução se mantém ao longo do processo.

Para as velocidades de 1×10^{-3} e 3×10^{-4} m/s, após a concentração de íon cálcio atingir um máximo, observa-se um decaimento, mais acentuado para a velocidade de 1×10^{-3} m/s. Isto se deve à grande dissolução da amostra, e formação de *wormholes* ramificados, atingindo uma grande região próxima à parede, que faz com que uma grande quantidade de fluido não reagido, com baixa concentração de íon cálcio comece a atingir a saída da amostra. Para os casos de velocidade de 3×10^{-5} m/s e 6×10^{-6} , não se observa este decaimento.

A FIGURA 26 apresenta a variação do pH na saída das amostras para todos os testes com a rocha sintética. Semelhante aos testes de Smith *et al.* (2013), verifica-se um decaimento rápido do pH, situando-se após alguns instantes de injeção em uma faixa de 4,5 e 5. Assim, verifica-se também a capacidade do mineral calcita de rapidamente neutralizar os níveis baixos de pH do fluido de injeção, de 3,48 e 3,22, para pressões de CO₂ de 60 atm e 100 atm, respectivamente. Verifica-se também que o pH continua a cair ao longo da injeção para os casos com velocidade de 1×10^{-3} e 3×10^{-4} m/s, devido ao fluido não reagido que atinge o final da amostra.



5.3 PARTE 3 – APLICAÇÃO – ROCHA DE PAMUKKALE

A terceira etapa consistiu em aplicar o modelo matemático proposto sobre uma amostra de rocha real, utilizando dados de microtomografia de raios X.

A amostra que foi selecionada é proveniente da Região de Pamukkale, na Turquia, doada pelo LAMIR. Geologicamente está localizada em um sistema de falhas formada por águas hidrotermais, denominado como travertino. Este tipo de rocha pode ser usado como análogo de rocha reservatório do Pré-Sal.

As análises mineralógicas cedidas pelo LAMIR demonstraram através de técnicas de DRX uma composição predominante de calcita, com alguns traços de quartzo. Para a análise por FRX, observou-se uma composição de CaO de 55%, perda ao fogo de 43,7% e traços de outros minerais. Portanto, esta amostra é ideal para aplicar o modelo matemático proposto, que foi desenvolvido para um sistema mineral formado somente por calcita.

Os dados de microtomografias, que são obtidas em fatias, foram transformados em binários. A resolução de captura de imagens foi de 5,03 μm , e os arquivos tinham a resolução de 1538 x 1592 x 1100, representando uma amostra de 7,736 x 8,001 x 5,533 mm, respectivamente.

Para transferir os dados de microtomografia para o Ansys Fluent®, foi desenvolvida uma UDF que lê os dados de microtomografia e guarda em uma matriz tridimensional, que posteriormente será transferida para cada centro de elemento da malha, de forma a ter uma distribuição contínua de porosidade. O código foi desenvolvido para funcionar com qualquer tipo de malha, como por exemplo amostras cilíndricas ou paralelepípedos.

Para verificar o efeito do refinamento da malha nas imagens obtidas no Ansys Fluent® e nos resultados de injeção, foram analisadas três malhas, com 49938, 103896 e 214038 elementos.

A FIGURA 27 faz uma comparação entre a distribuição de porosidade com todos os binários e a distribuição resultante em cada malha em uma fatia paralela ao plano XY a 1,7 mm. Como pode-se observar, o código computacional desenvolvido conseguiu capturar adequadamente as informações dos binários originais, de forma que a qualidade da imagem depende da resolução da malha.

O cálculo da permeabilidade em cada elemento foi obtido a partir da correlação de Carman-Kozeny, semelhante aos testes com a rocha sintética. A área superficial específica da amostra foi obtida diretamente através do software *Bruker-microCT CT-Analyser*, com valor médio de $3 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$.

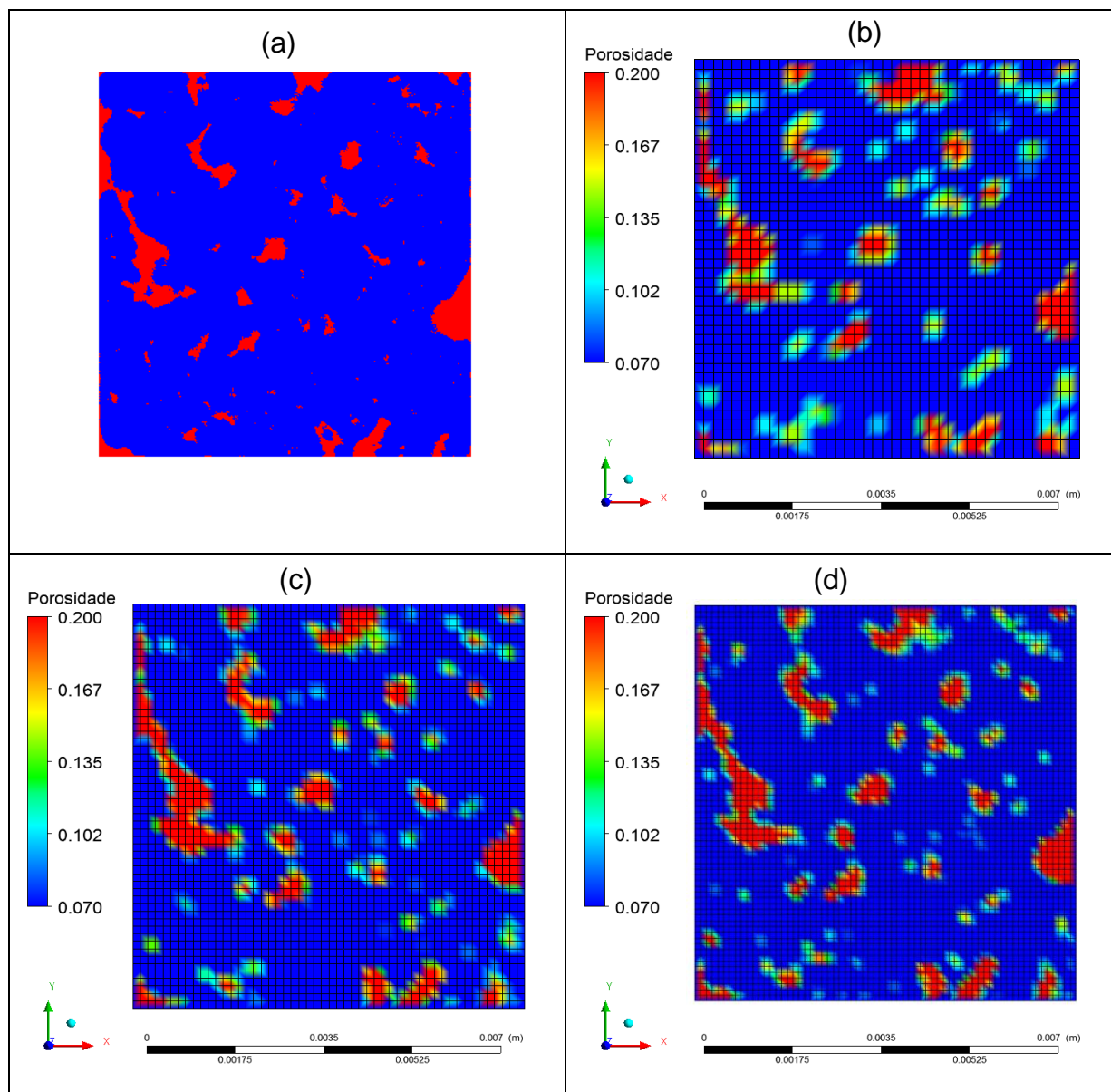


FIGURA 27 – COMPARAÇÃO ENTRE A IMAGEM DE MICROTOMOGRAFIA DA AMOSTRA DE PAMUKKALE PARA UMA FATIA PARA $Z = 1,7 \text{ mm}$ E O RESULTADO PARA DIFERENTES MALHAS. (a) ORIGINAL, (b) 49938 ELEMENTOS (c) 103896 ELEMENTOS e (D) 214038 ELEMENTOS. FONTE: O AUTOR.

A TABELA 9 apresenta os parâmetros utilizados nas simulações com a rocha de Pamukkale. Para estes testes, procurou-se utilizar as condições experimentais apresentadas por Luquot e Gouze (2009), com temperatura de 100°C ,

pressão de 100 atm e velocidade de injeção de 3×10^{-4} m/s. Apesar da matriz porosa utilizada por Luquot e Gouze (2009) ser diferente, utilizou-se estas condições para poder comparar os resultados.

TABELA 9 – PARÂMETROS UTILIZADOS NAS SIMULAÇÕES DA AMOSTRA DO PAMUKKALE.
FONTE: O AUTOR.

Pressão de CO₂ em equilíbrio com a solução (atm)	100
Temperatura (°C)	100
Porosidade média inicial	0,091
pH do fluido de injeção	3,2
velocidade média de injeção (m/s)	3×10^{-4}
Concentração de Ca²⁺ de equilíbrio (mol/L)	0,047
k_{H^+} (mol/m².s)	1,61096
$k_{H_2CO_3^*}$ (mol/m².s)	0,00584
k_n (mol/m².s)	$1,0412 \times 10^{-5}$
Concentração de CO₂ no fluido de injeção (mol/L)	0,806
k global mol/m².s	$5,7 \times 10^{-3}$
Área superficial específica inicial (m⁻¹)	$3,0 \times 10^5$
Comprimento da amostra L (mm)	8,00

A FIGURA 28 apresenta a distribuição de porosidade para a malha de 103896 elementos. Para realização do escoamento, considerou-se uma vazão mássica constante na entrada, localizado na superfície paralela ao plano ZX com Y de 0 mm. Para condição de saída, considerou-se pressão constante, localizada na face paralela ao plano ZX e Y = 8,00 mm. As superfícies restantes foram consideradas como parede, sem fluxo de qualquer propriedade e sem escorregamento.

Para comparar a influência da malha, foram realizadas simulações em um curto período de tempo, de 140 s, e utilizou-se como critério a variação de permeabilidade da amostra, uma vez que esta variável se mostrou mais sensível em relação a malha utilizada, o resultado é apresentado FIGURA 29. Nota-se que para a malha de 103896 e 214038 elementos, não se verificou diferenças na permeabilidade, já para malha com 49938 elementos, verifica-se uma tendência semelhante aos resultados das outras malhas, porém a permeabilidade inicial já se inicia com uma diferença de aproximadamente 2 mD. Portanto, verificou-se que a malha de 103896 elementos é suficiente para descrever o transporte reativo na

amostra de Pamukkale, e esta malha foi escolhida para realizar um teste de maior duração.

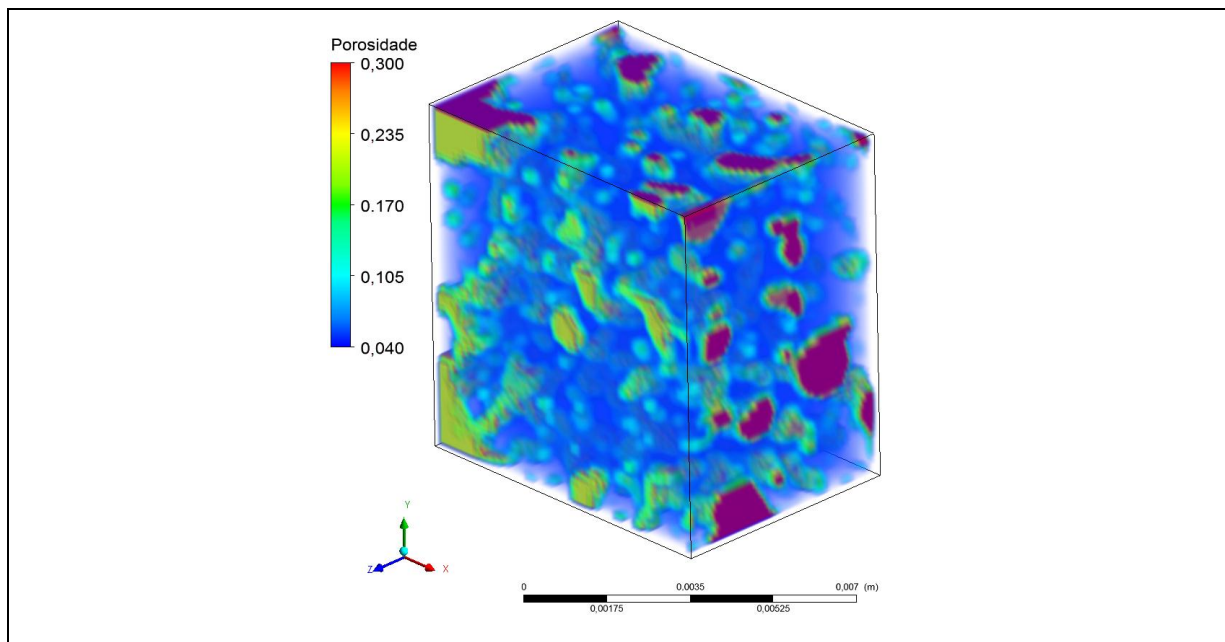


FIGURA 28 – DISTRIBUIÇÃO DE POROSIDADE RESULTANTE COM A MALHA DE 103896 ELEMENTOS PARA A AMOSTRA DO PAMUKKALE. FONTE: O AUTOR.

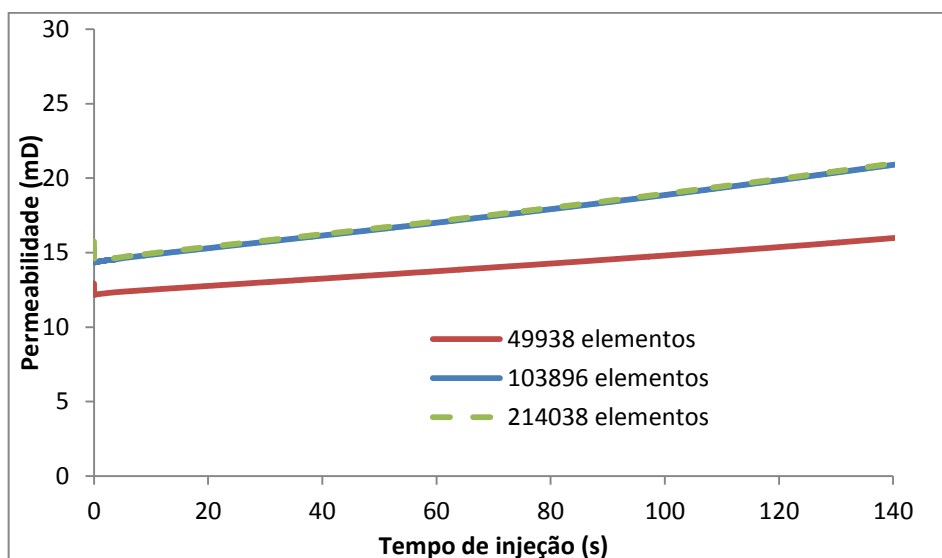


FIGURA 29 – EFEITO DO REFINAMENTO DA MALHA SOBRE A VARIAÇÃO DE PERMEABILIDADE DA AMOSTRA DO PAMUKKALE. FONTE: O AUTOR.

A FIGURA 30 apresenta a modificação no comportamento do escoamento após um período de injeção de 4565 s para a amostra da rocha do Pamukkale. Optou-se por criar uma isossuperfície de velocidade, uma vez que a amostra já apresentava regiões de alta de porosidade, com elementos de volume sem a

presença calcita. A análise por isossuperfícies de porosidade seria de difícil visualização, uma vez que seria difícil distinguir poros iniciais e poros formados após a injeção.

Observa-se que inicialmente, a amostra já apresentava uma região de maior velocidade, com uma predominância do escoamento nesta região, entretanto, verifica-se que o escoamento inicialmente é distribuído por toda a amostra. Ao se olhar o instante final, após 4565 s, verifica-se que o escoamento tende a se predominar em dois canais apenas, e como era de se esperar, estes canais eram regiões iniciais de maiores velocidades. Portanto, verifica-se que a amostra utilizada, por ter regiões de escoamento preferencial, tende a deslocar toda a dissolução para esta região. Ao analisar o comportamento final, pode-se dizer que o comportamento observado é mais próximo da formação de *wormholes* ramificados.

Analisando a FIGURA 31, observa-se nas fatias paralelas ao escoamento, uma dissolução maior em regiões de alta porosidade. Além disso é possível verificar regiões em que não há dissolução da amostra, e portanto pode-se afirmar que a dissolução da amostra de calcita é não uniforme.

De forma a analisar a alteração de porosidade ao longo da amostra, a FIGURA 32 apresenta a média de porosidade em fatias perpendiculares ao escoamento, semelhante aos resultados com as rochas sintéticas, para o instante inicial e instante final, de 4565 s. Primeiramente, verifica-se que a amostra apresenta inicialmente uma distribuição de porosidade não uniforme, e que ao longo do processo de dissolução, há um incremento de porosidade ao longo de todo o comprimento. Porém, este incremento é mais acentuado próximo à entrada e vai se reduzindo ao longo da amostra. Este comportamento é o mesmo observado nos testes com a rocha sintética, com a mesma velocidade de injeção, 3×10^{-4} m/s, e formação de *wormholes* ramificados.

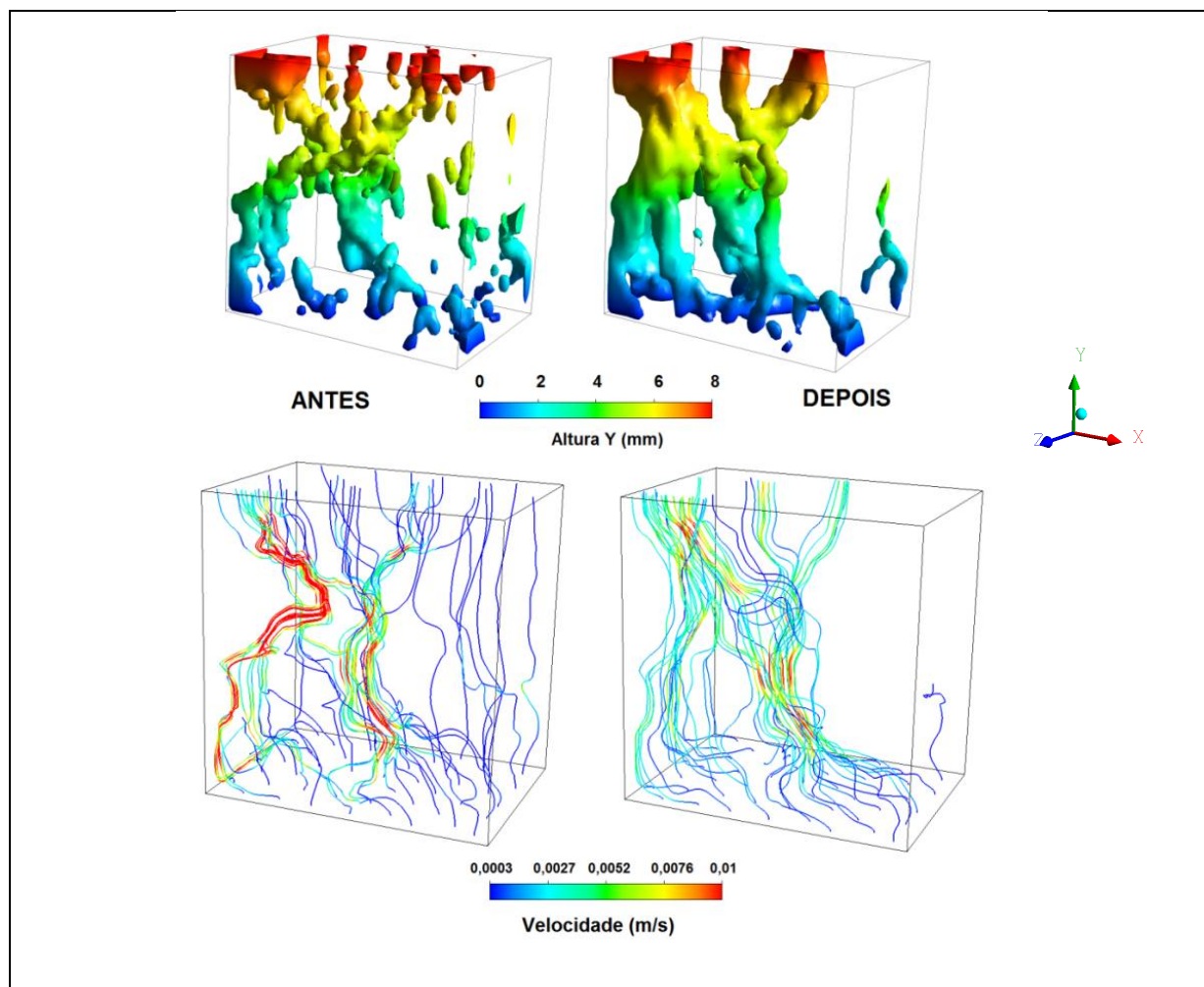


FIGURA 30 –COMPORTAMENTO DA DISTRIBUIÇÃO DE VELOCIDADE ANTES E DEPOIS DA INJEÇÃO, POR ISOSSUPERFÍCIES DE VELOCIDADE COM O DOBRO DA VELOCIDADE MÉDIA (6×10^{-4} m/s) E STREAMLINES ANTES E DEPOIS DA INJEÇÃO. FONTE: O AUTOR.

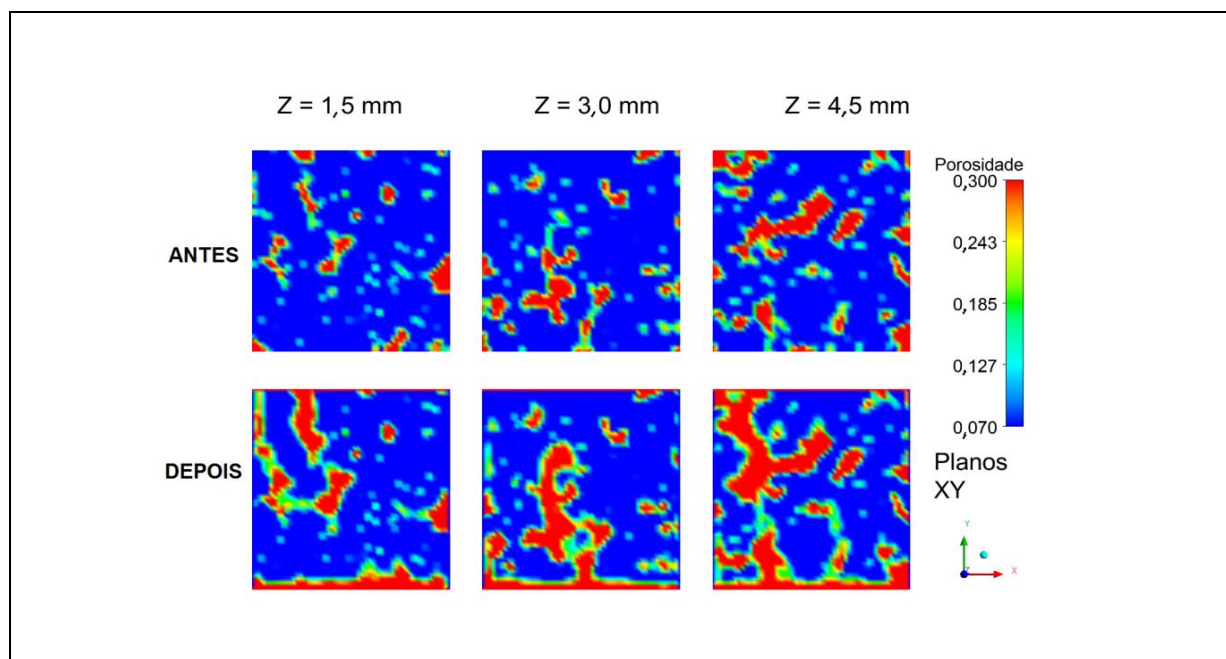


FIGURA 31 – FATIAS DE PLANOS PARALELOS AO ESCOAMENTO, ANTES E DEPOIS DA INJEÇÃO. FONTE: O AUTOR.

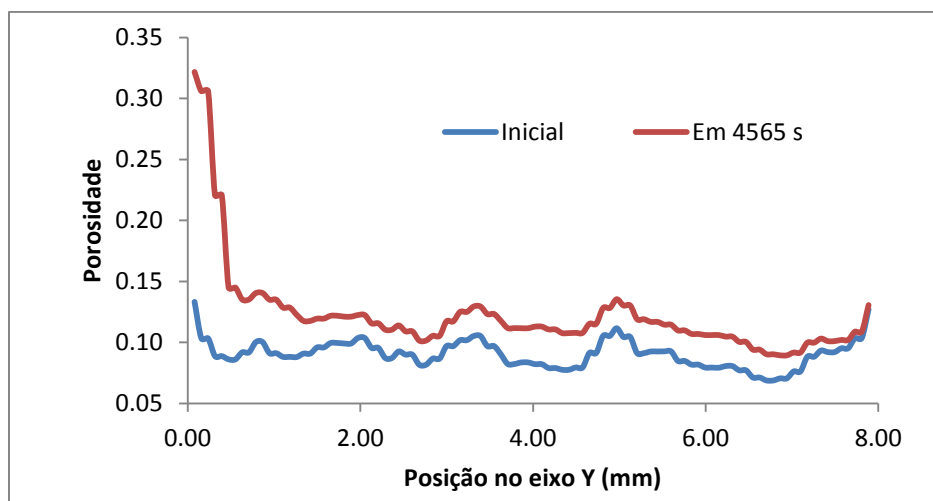
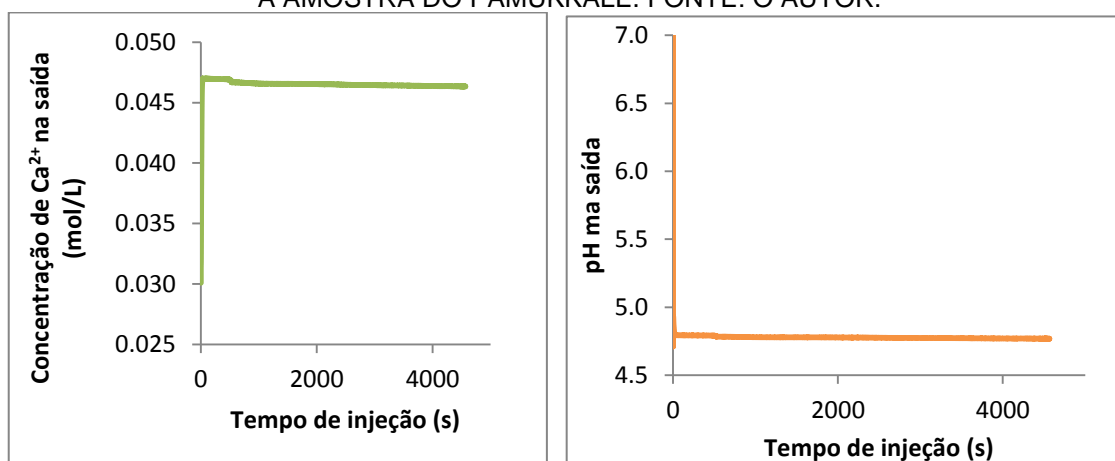
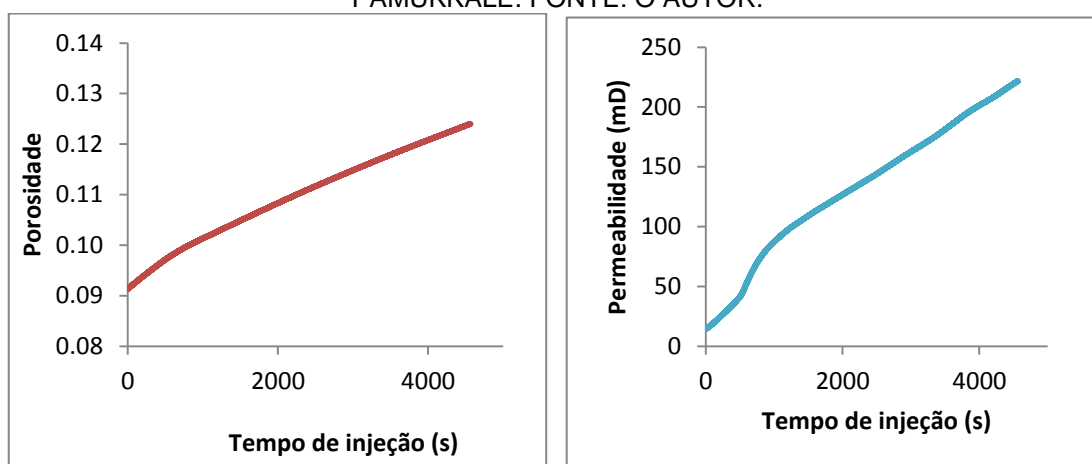
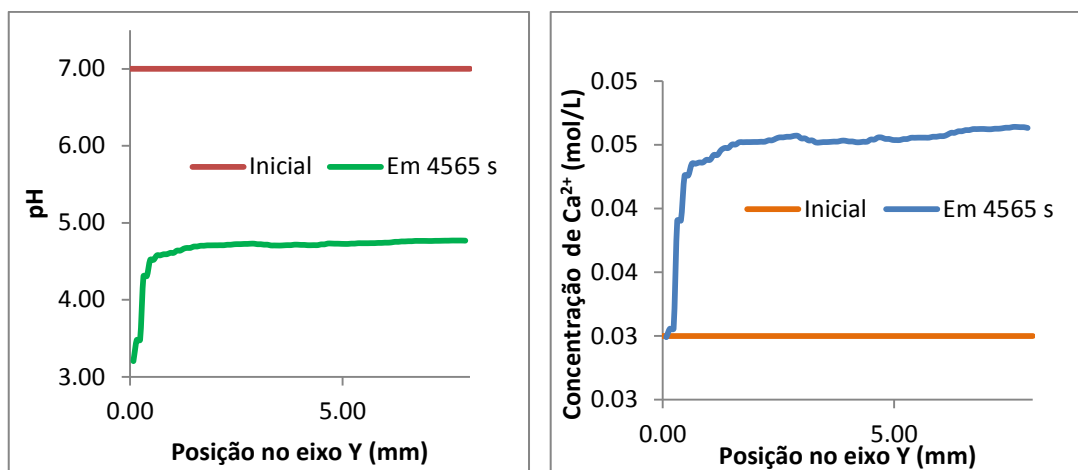


FIGURA 32 – DISTRIBUIÇÃO DE POROSIDADE ANTES E DEPOIS DA INJEÇÃO AO LONGO DO EIXO DE DIREÇÃO DO ESCOAMENTO PARA A ROCHA DE PAMUKKALE. FONTE: O AUTOR.

A FIGURA 33 apresenta a distribuição de pH e a concentração de cálcio ao longo da amostra de Pamukkale, antes e depois da injeção. Verifica-se novamente, semelhante aos testes com rocha sintética, a capacidade do mineral calcita de neutralizar a solução logo na entrada. Verifica-se um pH de 3,2 na entrada, devido à dissolução total próxima à entrada, e ao longo do comprimento, o pH se estabiliza em torno de 4,7, semelhante aos testes de Smith *et al.* (2013). Para a distribuição de íon cálcio, tem-se próximo a entrada, a concentração inicial da solução, e à medida que se percorre a amostra, atinge-se uma concentração em torno de 0,05 mol/L.

A FIGURA 34 apresenta a variação de porosidade e permeabilidade ao longo do tempo da amostra para o teste de injeção de Pamukkale. Observa-se um incremento de porosidade em torno de 3% e de permeabilidade cerca de 10 vezes.

A FIGURA 35 apresenta a variação de concentração de íon cálcio e pH ao longo do tempo na saída da amostra. A concentração de cálcio aumenta de 0,03 mol/L para 0,045 mol/L, e se mantém praticamente neste ponto. Para o pH, verifica-se um rápido decaimento de 7 para valores de 4, se mantendo neste ponto.



5.4 PARTE 4 – NÚMEROS ADIMENSIONAIS

Como visto na revisão bibliográfica, a formação de diferentes padrões de dissolução em rochas carbonáticas é um resultado da combinação de fatores como heterogeneidade, transferência de massa (difusão e advecção) e reações químicas. Uma das maneiras de correlacionar todos estes fenômenos é através da análise de números adimensionais, como o número de Peclet (Pe) e o número de Damköhler (Da).

O número de Peclet, que representa a relação entre o transporte advectivo e difusivo, é calculado pela equação (2.4).

Formas distintas de calcular o número Damköhler (Da) têm sido apresentadas na literatura para o transporte reativo em rochas carbonáticas. Optou-se por utilizar a mesma formulação apresentada por Hao *et al.* (2013) e Smith *et al.* (2013), de forma a comparar os resultados de simulações obtidas neste trabalho com os resultados experimentais de Smith *et al.* (2013). Para um meio formado somente por mineral calcita, o número de Damköhler é expresso por:

$$Da = \frac{SkL}{\bar{v}C_{eq}} \quad (5.1)$$

em que S é a área superficial específica, k é a constante cinética da taxa de reação química global da amostra, L é o comprimento da amostra, \bar{v} é a velocidade média de Darcy e C_{eq} é a solubilidade de calcita.

A FIGURA 36 apresenta uma comparação entre os números adimensionais obtidos dos experimentos computacionais realizados neste trabalho e dos testes experimentais realizados por Smith *et al.* (2013). Verifica-se que a não uniformidade de dissolução e formação de caminhos preferenciais se encontra em valores intermediários do número de Damköhler e número de Peclet.

Como relatado anteriormente, o número de Damköhler é uma medida da razão entre a velocidade de reação química e a transferência de massa. Desta forma, para altos valores de Da e baixos valores de Pe, tem-se uma taxa de reação química alta e um transporte de massa lento, que faz com que o CO₂ seja consumido uniformemente na entrada da amostra, configurando uma dissolução por face. À medida que o número de Da diminui e há um aumento de Pe, e os

fenômenos de transferência de massa e reação química apresentam tempos característicos mais próximos, há a formação de caminhos preferenciais, começando com um único *wormhole* até atingir o padrão de vários *wormholes* ramificados.

Para dissolução por face ou uniforme, verifica-se que os resultados da rocha sintética apresentaram um valor do número de Damköhler 1×10^5 maior que os testes de Smith *et al.* (2013) com rocha calcário dolomítico. Esta discrepância se deve ao fato da amostra de calcário dolomítico apresentar uma área superficial específica e constante cinética global menor.

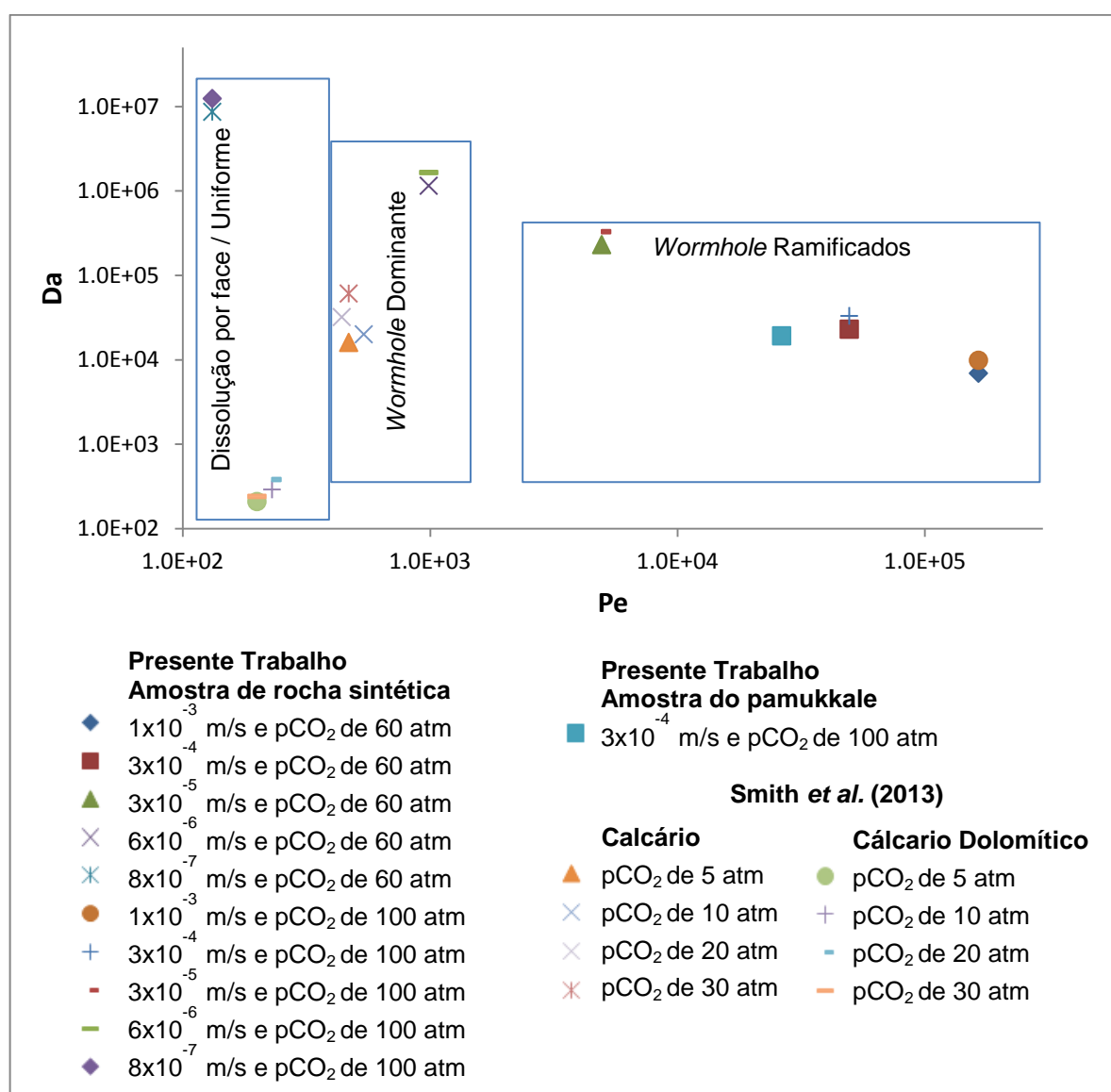


FIGURA 36 – NÚMERO DE DAMKÖHLER VERSUS NÚMERO DE PECLET. COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DESTES TRABALHOS E OS RESULTADOS DE SMITH *et al.* (2013).
 FONTE: O AUTOR.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia capaz de prever o transporte reativo em amostras de rochas carbonáticas, que ocorre durante a injeção de soluções com CO₂ dissolvido.

A utilização de um pacote comercial de CFD para descrever o transporte reativo, como o Ansys Fluent®, foi importante para diminuir o tempo para o desenvolvimento da metodologia, uma vez que a resolução de equações para descrever o escoamento já se encontrava implementada, e assim a maior parte do trabalho foi desenvolver códigos adicionais para resolver as equações específicas do fenômeno estudado. É importante ressaltar também a importância de outras ferramentas do pacote Ansys que foram utilizadas, como o Icem CFD® para geração de malhas e CFD-POST® para pós-processamento dos resultados. Sem todas essas ferramentas disponibilizadas, talvez este trabalho não pudesse ser realizado no tempo necessário para o desenvolvimento desta dissertação.

A condição de validação utilizada não representa uma condição experimental real de reservatório ou de testes em plugue em laboratório, uma vez que foi realizada em um sistema sem variação de porosidade, e para pressão de 1 atm e 25 °C. No entanto, para estas condições, o modelo proposto neste trabalho conseguiu descrever adequadamente as concentrações de íon cálcio na saída do reator de teste. Conclui-se que para maior confiabilidade do modelo, é necessário realizar uma verificação em testes experimentais em condições de pressão maiores, por exemplo 60 e 100 atm, e temperaturas de 60 °C e 100 °C, de forma a confirmar a aplicabilidade da taxa de reação química e parâmetros da correlação de permeabilidade para estas outras condições.

A complexidade da dissolução e as diferentes alterações geométricas que ocorrem em rochas carbonáticas durante o transporte reativo foram capturadas pelo modelo proposto no presente trabalho. Observa-se que os padrões de dissolução são condizentes, ainda que qualitativamente, com os padrões de dissolução experimental observados na literatura, uma vez que todos os padrões (*wormholes* ramificados, *wormholes* dominantes, dissolução por face) foram observados nos testes realizados, para condições de injeção semelhantes.

Para os testes com a amostra de rocha sintética, verifica-se que as condições que minimizam o consumo de CO_2 e a variação de porosidade e incrementam a permeabilidade da amostra são as condições de velocidade de 3×10^{-5} e 3×10^{-6} m/s, para os testes com a pressão de CO_2 de 60 atm, e de 3×10^{-5} m/s para os testes com a pressão de CO_2 de 100 atm. Estas condições apresentam a formação de *wormholes* dominantes. Estas podem ser condições desejadas em processos de WAG, principalmente em operações onde se tenha um fornecimento de CO_2 limitado.

Neste trabalho, foi desenvolvido um código capaz de transformar os dados de microtomografia de raios X em distribuições de porosidade para serem utilizados em simuladores de CFD. Estes códigos serão fundamentais para utilização do código computacional de transporte reativo em outras amostras, para testes em plugues, e em outras geometrias, uma vez que o código pode ser aplicado para qualquer malha utilizada.

Pode-se dizer, que a amostra do Pamukkale apresenta, para as condições testadas, uma dissolução de *wormholes* ramificados, com base na análise visual da mudança no comportamento de injeção, pela distribuição de porosidade final ao longo da amostra e pela análise de números adimensionais. Verifica-se que o modelo matemático proposto pode ser aplicado em sistemas reais, e que apresenta resultados, ainda que qualitativos, semelhante a de outros testes da literatura.

Por fim, conclui-se que a análise por números adimensionais foi importante para correlacionar os resultados de todas as simulações de injeção realizadas neste trabalho com dados da literatura, e permitiu distinguir os diferentes *wormholes* formados em termos do número de Peclet e número de Damköhler. Verificou-se que houve a formação de *wormholes* para números de Peclet maiores que 4×10^2 e número de Damköhler entre 6×10^3 e 2×10^6 .

Conclui-se que este trabalho oferece uma metodologia de base para a descrição do transporte reativo em rochas carbonáticas, e que alguns aperfeiçoamentos devem ser realizados de forma a contribuir para o desenvolvimento de tecnologias como WAG e CCS.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este capítulo tem por objetivo apresentar sugestões a serem consideradas para na continuidade do trabalho apresentado:

- Realização de testes experimentais nas mesmas condições das simulações realizadas, de forma a obter: (1) queda de pressão da amostra, de forma a calibrar a permeabilidade inicial, e verificar a eficácia da equação de Carman-Kozeny (2) ajustar as constantes cinéticas da taxa a partir da concentrações dos íons ao longo do tempo na saída do reator de teste, (3) calibrar a constante da equação de variação de permeabilidade ao longo do tempo, a partir da análise da variação de queda de pressão.
- Incluir outros minerais, como dolomita, magnesita, e etc., e outros compostos em solução, de forma a representar condições mais próximas de reservatórios reais.
- Avaliar a influência do coeficiente de atividade. Uma vez que este depende somente da concentração de íons em solução, e a concentração maior de íons é de cloreto, sódio e cálcio, considerar a atividade somente em função da concentração destes íons de maior quantidade, de forma a diminuir o esforço computacional.
- Avaliar uma alternativa para facilitar a visualização de poros iniciais e poros formados, para amostras de rochas reais. Uma vez que a análise de alteração geométrica foi realizada a partir da variação de velocidade.
- Realizar simulações com outras amostras, de diferentes formações geológicas, ou de mesma formação mas que apresentem outros tipos de porosidade, de forma a correlacionar a influência da condição inicial, antes da injeção nos padrões observados.
- Utilização de softwares não comerciais, de forma a obter um código próprio e específico para este tipo de problema, e avaliar a utilização softwares livres para pós-processamento dos resultados.

- Desenvolver metodologias para incorporar os resultados experimentais e computacionais em escala de laboratório para os simuladores de reservatórios.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBARÈDE, F. **Geochemistry: An Introduction**. Cambridge University Press, 357 p. , 2nd ed., 2012.

ALMEIDA, A. S., ROCHA, P. S. M. V., LIMA, S. T. C., PINTO, A. C. C., BRANCO, C. C. M., Salomão M. C., 2010. **A study on the potential for CCCS in the Pre-salt cluster of Santos Basin: the Tupi pilot application**. Rio Oil & Gas Expo and Conference 2010. Rio de Janeiro, 2010.

BANDYOPADHYAY, A. **Carbon Capture and Storage: CO₂ Management Technologies**. Nova York, CRC Press, 2014. p. 210.

BAZIN, B. **From matrix acidizing to acid fracturing: a laboratory evaluation of acid/rock interactions**. SPE Production & Facilities, 22, 2001.

BELTRÃO, C.L. SOMBRA, A.C. LAGE, J.R. FAGUNDES NETTO, C.C. Henriques .**Challenges and New Technologies for the Development of the Pre-Salt Cluster, Santos Basin, Brazil**. *Offshore Technology Conference*. Houston, TX, 2009.

BEYDOUN, Z. (1998), **Arabian plate oil and gas: Why so rich and so prolific?**, episodes, 21 (2), 74-81.

BLUNT, M., F.J. FAYERS, and F.M. ORR Jr. Carbon-dioxide in enhanced oil-recovery, **Energy Convers. Manage.**,34, 1197–1204, 1993.

BLUNT, M. J.; BIJELJIC, B.; DONG, H. Pore-scale imaging and modelling. **Advances in Water Resources**, v. 51, p. 197–216, 2013. Elsevier Ltd. Acesso em: 11/7/2014.

BUIJSE, M. A. **Mechanisms of wormholing in carbonate acidizing**. SPE 37283, SPE, Houston, 1997.

CARMAN, P. C., 1937, **Fluid flow through granular beds**: Chemical Engineering Research and Design, 15, 150-166.

CHEN, Y., FAMBROUGH, J., BARTKO, K., Li, Y., MONTGOMERY, C. & ORTOLEVA, P. Reaction transport simulation of matrix acidizing and optimal acidizing strategies. SPE 37282, **SPE Intl Symp. on Oil eld Chem.**, Houston, 1997.

CHOU L., GARRELS R. M. and WOLLAST R. Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals. **Chem. Geol.** 78, 269–282, 1989.

Civan F. Scale effect on porosity and permeability: kinetics, model, and correlation. **AIChE J**, 47:271–87, 2001.

DACCORD, G., 1987. **Chemical dissolution of a porous medium by a reactive fluid**. **Physical Review Letters** 58, 479.

DACCORD, G., LENORMAND, R. & TOUBOUL, E. **Carbonate acidizing: Toward a quantitative study of the wormholing phenomenon**. SPE Prod. Eng 4, 63- 68, 1989.

DARCY, H. **Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon**. Paris, p. 647, 1856.

DIÓGENES, A. N. Reconstrução tridimensional de meios porosos utilizando técnicas de *Simulated Annealing*. 147 p. Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

DONG, H., BLUNT, M. J., 2009, Pore-network extraction from micro-computerized-tomography images: **Physical Review E**, 80, 36307-18.

DRUMMOND, S.E., 1981, **Boiling and mixing of hydrothermal fluids—Chemical effects on mineral precipitation**: University Park, Penn., Pennsylvania State University, Ph.D. thesis, 760 p.

FATT, I., **The Network Model of Porous Media**. I, 11, 111, Per. Trans. AIME, 207, 144, 1956.

FREDD, C.N., FOGLER, H.S., **Influence of transport and reaction on wormhole formation in carbonate porous media**. A.I.Ch.E. Journal 44, 1933, 1998.

FREDD, C.N., FOGLER, H.S., 1999. **Optimum conditions for wormhole formation in carbonate porous media: influence of transport and reaction**. SPE Journal 4, 196.

FREDD, C. N. **Dynamic model of wormhole formation demonstrates conditions for reactive skin reduction during carbonate matrix acidizing**. SPE 59537, Permian Basin Oil and Gas Recovery Conf, Texas, 2000.

FREDD, C.N., MILLER, M.J., 2000. **Validation of carbonate matrix stimulation models**. SPE International Symposium on Formation Damage Control, SPE 58713, 2000.

FORMIGLI FILHO, J.M., Santos Basin's Pre-Salt Reservoirs Development- The WayAhead. **Offshore Technology Conference. Houston, TX, 2009.**

GAUS, I., AUDIGANE, P., ANDRÉ, L., LIONS, J. Geochemical and solute transport modelling for CO₂ storage, what to expect from it? **International Journal of Greenhouse Gas Control** 2, 605-625, 2008.

GOLFIER F, ZARCONE C, BAZIN B, LENORMAND R, LASSEUX D, QUINTARD M. On the ability of a Darcy-scale model to capture wormhole formation during the dissolution of a porous medium. **J Fluid Mech** ;457:213–54, 2002.

GOLFIER F, BAZIN B, LENORMAND R, QUINTARD M. Core-scale description of porousmedia dissolution during acid injection – Part I: Theoretical development. **Comput Appl Math** 2004;23(2–3):173–94.

GOLFIER F, QUINTARD M, BAZIN B, LENORMAND R. Core-scale description of porous media dissolution during Acid Injection – Part II: Calculation of the effective properties. **Comput Appl Math** 2006;25:55–78.

GONZÁLEZ-NICOLÁS, A.; CODY, B.; BAÙ, D. **Numerical simulation of CO₂ injection into deep saline aquifers 2 . Governing Equations for Two-Phase Flow in Porous Media.** , , n. 2003, 2011.

HAO, Y.; SMITH, M.; SHOLOKHOVA, Y.; CARROLL, S. CO₂-induced dissolution of low permeability carbonates. Part II: Numerical modeling of experiments. **Advances in Water Resources**, v. 62, p. 388–408, 2013.

HOEFNER, M.L., FOGLER, H.S., Pore evolution and channel formation during flow and reaction in porous media. **AIChE Journal** 34, 45, 1988.

HOLLOWAY, S. Underground sequestration of carbon dioxide—a viable greenhouse gas mitigation option. **Energy**, v. 30, n. 11-12, p. 2318–2333, 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544204003883>>. Acesso em: 12/11/2014.

HUANG, T., HILL, A. D. & SCHECHTER, R. S. **Reaction rate and fluid loss: The keys to wormhole initiation and propagation in carbonate acidizing.** SPE 37312, Houston, 1997.

HUNG, K.M., Hill, A.D., SEPEHRNOORI, K. A mechanistic model of wormhole growth in carbonate matrix acidizing and acid fracturing. **Journal of Petroleum Technology**, 40, 1989.

IPCC. **Carbon dioxide capture and storage.** Special Report, Cambridge University Press, 2005.

IZGEC, O. **Reactive flow in vuggy carbonates: methods and. Models applied to matrix acidizing of carbonates**. Dissertation (Doctor of Philosophy, Major Subject in Petroleum Engineering), Texas A&M University, 2009.

JIANG, X. A review of physical modelling and numerical simulation of long-term geological storage of 2. **Applied Energy**, v. 88, n. 11, p. 3557–3566, 2011. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-79959813866&partnerID=40&md5=06bdf25cdc4e20636b34751332d5273c>>. Acesso em: 11/11/2014.

JUANES, R.; CLASS, H. Special issue on computational methods in geologic CO₂ sequestration. **Advances in Water Resources**, v. 62, p. 353–355, 2013. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0309170813001991>>. Acesso em: 11/11/2014.

KALIA N, BALAKOTAIAH V. Modeling and analysis of wormhole formation in reactive dissolution of carbonate rocks. **Chem Eng Sci** 2007;62:919–28.

KALIA N, BALAKOTAIAH V. Effect of medium heterogeneities on reactive dissolution of carbonates. **Chem Eng Sci** 2009;64:376–90.

KLARA, S. E BYRER, C. Carbon Sequestration Through Enhanced Oil Recovery. **Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, Pittsburgh, USA**, 2003.

LASAGA, A.C. **Kinetic Theory in the Earth Sciences**. Princeton Series in the Earth Sciences, New Jersey, 1998.

LINO, U.R.A., 2005. **Case History of Breaking a Paradigm: Improvement of an Immiscible Gas-Injection Project in Buracica Field by Water Injection at the Gas/Oil Contact**. SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, Rio de Janeiro.

LI, L.; STEEFEL, C.I.; YANG, L. Scale dependence of mineral dissolution rates within

single pores and fractures, **Geochem Cosmochem Acta**, 72:360–77, 2008.

LIU, X., ORMOND, A., BARTKO, K., Li, Y. & ORTOLEVA, P. A geochemical reaction-transport simulator for matrix acidizing analysis and design. **J. Petrol. Sci. Engng** 17, 181-196, 1997.

LUQUOT L, GOUZE, P. Experimental determination of porosity and permeability changes induced by injection of CO₂ into carbonate rocks. **Chem Geol** 2009;265:148–59.

MALISKA, CLÓVIS R. **Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional**. Rio de Janeiro: LTC- Livros Técnicos e Científicos S.A, 1995.

PALANDRI, J.L.; KHARAKA, Y.K.; **A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling**. Menlo Park, CA: US Geological Survey; Open File Report 2004-1068; 2004.

PANGA, M. K. R.; ZIAUDDIN, M.; GANDIKOTA, R.; BALAKOTAIAH, V. **A New Model for Predicting Wormhole Structure and Formation in Acid Stimulation of Carbonates**. SPE 86517, 2004.

PANGA MKR, ZIAUDDIN M, BALAKOTAIAH V. Two-scale continuum model for simulation of wormholes in carbonate acidization. **AIChE J** 51:3231–48, 2005.

PARKHURST, D. L., APPELO, C.A.J., 2013. **User's Guide to PHREEQC - A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations Water-Resources Investigations Report**.

PENG, D. Y., ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. **Ind. Eng. Chem. Fundaments**, vol. 15, p. 59, 1976.

PLUMMER L. N., WIGLEY T. M. L. and PARKHURST D. L. The kinetics of calcite dissolution in CO₂–water systems at 5 degree C to 60 degree C and 0.0 to 1.0 atm CO₂. **Am. J. Sci.** 278, 179–216. 1978.

MELO, C. L.; THEDY, E. A.; ROCHA, P. S.; ALMEIDA, A. S. DE; MUSSE, A. P. The challenges on the CCCS monitoring in the development of Santos Basin Pre-salt Cluster. **Energy Procedia**, v. 4, p. 3394–3398, 2011. Elsevier. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876610211004590>>. Acesso em: 12/11/2014.

MOSTAGHIMI, P. **Transport Phenomena Modelled on Pore-Space Images**. PhD thesis, Imperial College London, London, UK, 2014.

NOIRIEL, C.; LUQUOT, L.; MADÉ, B.; RAIMBAULT, L.; GOUZE, P.; VAN DER LEE, J.; Changes in reactive surface area during limestone dissolution: an experimental and modelling study. **Chem Geol**, 265:160–70, 2009.

RANGEL, C. V. G. T. 2002. **Estudo Paleoambiental dos Carbonatos do Albiano Superior na Bacia de Sergipe – uma Abordagem Microfaciológica**. 133 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, . 2002.

RATNAKAR, R. R.; KALIA, N.; BALAKOTAIAH, V. Modeling, analysis and simulation of wormhole formation in carbonate rocks with in situ cross-linked acids. **Chemical Engineering Science**, v. 90, p. 179–199, 2013. Elsevier. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250912007105>>. Acesso em: 11/11/2014.

ROCKETT, G. C.; MACHADO, C. X.; KETZER, J. M. M.; CENTENO, C. I. The CARBMAP project: Matching CO₂ sources and geological sinks in Brazil using geographic information system. **Energy Procedia**, v. 4, p. 2764–2771, 2011. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876610211003766>>. Acesso em: 12/11/2014.

SAALTINK, M. W., C. AYORA, and J. CARRERA. A mathematical formulation for reactive transport that eliminates mineral concentrations, **Water Resour. Res.**, 34(7),1649–1656, 1998.

SAALTINK, M. W.; VILARRASA, V.; GASPARI, F. D. A method for incorporating equilibrium chemical reactions into multiphase flow models for CO₂ storage. **Advances in Water Resources**, v. 62, p. 431–441, 2013. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0309170813001747>>. Acesso em: 16/12/2014.

SCHMIDT, V.; MCDONALD, D.; PLATT, R. Pore geometry and reservoir aspects of secondary porosity in sandstones. Bull. Can. **Pet. Geol.**, v. 25, n. 2, p. 271-290, 1977.

SMITH, J. M., VAN NESS, H. C. e ABBOTT, M. M., **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**, 7a Ed., LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, 2007.

SMITH, M. M.; SHOLOKHOVA, Y.; HAO, Y.; CARROLL, S. A. CO₂-induced dissolution of low permeability carbonates. Part I: Characterization and experiments. **Advances in Water Resources**, v. 62, p. 370–387, 2013. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0309170813001607>>. Acesso em: 11/1/2015.

STEEFEL, C. I., K. T. B. MacQuarrie, Approaches to modeling reactive transport, Reactive Transport in Porous Media, Rev. Mineral., 34, 83–129, **Mineral. Soc. of Am., Washington, D. C.**, 1996.

STEEFEL, C. I.; MOLINS, S.; TREBOTICH, D. **Injection and Sequestration.** , v. 77, p. 259–303, 2013.

SHOCK, E.L., HELGESON, H.C. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1000 °C. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 52, 2009–2036, 1988.

ZOPPOU, C.; BURRI, A.; GEIGER, S.; **Combining finite element and finite volume methods for efficient multiphase flow simulations in highly heterogeneous and structurally complex geologic media.** , v. m, p. 284–299, 2004.

WANG, Y., Hill, A.D., SCHECHTER, R.S. **The optimum injection rate for matrix acidizing of carbonate formations.** Annual Technical Conference and Exhibition, SPE 26578, 1993.

WILLIAM, B., GIDLEY, J., SCHECHTER, R. **Acidizing Fundamentals**, SPE Monograph Series, 1992.